Intramolekulare Mehrfachstreuung bei an Molekülen elastisch gestreuten langsamen Elektronen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Astuti Sri Sulastri
aus Surabaya, Indonesien

1975

Intramolekulare Mehrfachstreuung bei an Molekülen elastisch gestreuten langsamen Elektronen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Physik
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Astuti Sri Sulastri
aus Surabaya, Indonesien

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referenten: 1. Prof. Dr. K. Molière
2. Prof. Dr. J. Eichler

Tag der Promotion: 6.2.1975

Druck: Der Präsident der Freien Universität Berlin – Zentrale Universitätsdruckerei V aA 4, 1 Berlin 41

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	5
Einleitung	6
I. Problemstellung	6
II. Ausführung	7
I. Intramolekulare Mehrfachstreuung	10
A. Überblick über die Mehrfachstreuungs-theorie (MST)	10
1. "Muffin-Tin"-Modell	10
2. Mehrfachstreuung	10
3. Mehrfachstreuungstheorie (MST) und Pseudokinematische Theorie (PKT)	11
4. Mathematisches Verfahren	11
B. Die mathematische Ableitung	12
1. Integralgleichung	12
2. Entwicklung nach Kugelfunktionen	15
3. Die Streuamplitude	22
4. Die Mittelung der Intensität über die Molekülorientierung	25
5. Lineare Moleküle	29
II. Atom-Potential, Austausch-Potential und Phasenverschiebungen	32
A. Relativistisches Hartree-Fock-Potential	32
B. Austausch-Potential	32
C. Phasenverschiebungen	36
D. Die Berechnung der Phasenverschiebungen	38

Seite

III. Resultate und Diskussion 40
A. Phasenverschiebungen 40
B. Die Intensität 42
1. Untersuchung der Konvergenz 42
2. Vergleich mit experimentellen Werten 43
3. Effekt des Austausch-Potentials 44
4. Bereich kleiner Energien 44
5. Andere zweiatomige Moleküle 45
C. Diskussion 46

Anhang
1. zu I.B.2 48
2. Flußdiagramm des Programs für die Berechnung der Streuintensität 50
3. Die Beschreibung des Rechenprogramms 51

Literatur 54
Tabelle 56
Abbildungen 57 - 77

Zusammenfassung

Die Diskrepanz zwischen theoretischen und experimentellen Werten der Streuintensität von an Molekülen elastisch gestreuten langsamen Elektronen ist vermutlich u.a. auf die Vernachlässigung der intramolekularen Mehrfachstreuung zurückzuführen.

In dieser Arbeit wird untersucht, ob die Berücksichtigung der Mehrfachstreuung diese Diskrepanz beseitigen kann. Außerdem soll die Frage geklärt werden, welches Näherungsverfahren am besten ist, um den Austauschanteil des Streupotentials der Atome zu berücksichtigen, dessen Einfluß bei kleineren Energien erheblich ist.

Eine auf Kambes Theorie für LEED basierende Methode wird hergeleitet und zwar ein Mehrfachstreuungs-Verfahren unter Anwendung Greenscher Funktion und "Muffin-Tin"-Modell, wonach die Berechnung der Streuintensität von zweiatomigen Molekülen - J_2, AgJ und TlJ - bei kleinen Energien erfolgt. Die Phasenverschiebung für die Streuung an Atomen der untersuchten Moleküle werden mit verschiedenen Näherungsmethoden des Austauschanteils berechnet.

Ein Vergleich des Resultats von J_2 bei 200 eV mit experimentellen Werten zeigt, daß eine Verbesserung der Übereinstimmung durch Berücksichtigung der Mehrfachstreuung erreicht ist. Es zeigt sich, daß die beste Näherung für den Austauschanteil die Slater-Wilson-Wood-Näherung ist. Weitere Ergebnisse machen deutlich, daß unter 40 eV der Effekt der Mehrfachstreuung merklich zunimmt. Bei allen untersuchten zweiatomigen Molekülen erhält man etwa den gleichen Effekt der Mehrfachstreuung.

Einleitung

I. Problemstellung

Ein Vergleich der theoretischen Kurven der Streuintensität und Spinpolarisation von an Molekülen elastisch gestreuten langsamen Elektronen mit experimentellen Resultaten zeigt eine merkliche Diskrepanz bei den Spitzen der Polarisationskurven, d.h. bei den Minima der Intensitätskurven [1] . Es wurde vermutet, daß die Vernachlässigung der Mehrfachstreung die wesentliche Ursache für diese Diskrepanz ist [1] .

Der Zweck dieser Arbeit ist zu untersuchen, ob die Berücksichtigung der Mehrfachstreuung tatsächlich das pseudokinematische Resultat verbessern würde. Da die Mehrfachstreuung nur bei kleiner Energie [1,2] wesentlich ist, wird hier nur bei Energien unter 200 eV untersucht. Die genaue Bestimmung des Streupotentials ist sehr wesentlich für die Genauigkeit des Resultates. Weil bei kleineren Energien das Austausch-Potential wesentlich wird, werden hier sowohl der Austausch zwischen den Elektronen im Atom als auch der Austausch zwischen dem einfallenden Elektron und denen im Atom berücksichtigt.

Die hier behandelten Probleme sind:

1. eine Methode zu entwickeln, um die Streuintensität des Moleküls mit Berücksichtigung der Mehrfachstreuung zu bestimmen;
2. herauszufinden, mit welcher Näherungsmethode man am besten das Hartree-Fock-Austausch-Potential annähern kann;
3. zu untersuchen, ob die Berücksichtigung der Mehrfachstreuung bei kleineren Energien die pseudokinematische Methode verbessert, wie vermutet wird;

4. die Untersuchung, ob die Mehrfachstreuung bei Molekülen mit unterschiedlichen Atomen bedeutender wird.

II. Ausführung

1. Die allgemeine Mehrfachstreuungstheorie wird u.a. von Lax [3] dargestellt. Das Prinzip dieser Mehrfachstreuungstheorie ist: "Die auf jedes Streuteilchen einfallende Primärwelle besteht aus der Summe der einfallenden ebenen Welle und den von allen anderen Streuteilchen im System gestreuten Wellen". Aus dieser Theorie haben später McRae [4] und Kambe [5] Mehrfachstreuungsverfahren für LEED entwickelt. Die in dieser Arbeit formulierte Methode basiert auf der von Kambe. Das "Muffin-Tin"-Modell und die "Green-Funktion-Methode" sind die Grundlage dieser Methode und werden im Abschnitt I behandelt. Die Atome im Molekül werden als freie Atome behandelt. Der Bindungseffekt und die thermische Schwingung des Moleküls werden vernachlässigt.

2. Die Näherungsmethoden zur Darstellung des Austausch-Potentials in der Hartree-Fock-Gleichung werden im Abschnitt II.B kurz beschrieben, nämlich die von Slater, Gaspar, Liberman und Slater-Wilson-Wood. Sie werden benutzt zur Berechnung der Phasenverschiebungen der untersuchten Atome bei verschiedenen Energien. Die Ausführung der Rechnung wird im Abschnitt II.C und II.D erklärt. Ein Teil der Resultate der Berechnung der Phasenverschiebungen wird mit den Werten, die mit dem Hartree-Fock-Austausch-Potential berechnet wurden, im Abschnitt III.A verglichen. Die hier mit verschiedenen Austauschpotentialen berechneten Phasenverschiebungen führen zu Kurven der Streuintensitäten, die mit vorhandenen experimentellen Resultaten im Abschnitt III.B.3 verglichen werden.

3. Wenn die Mehrfachstreuungseffekte vernachlässigt werden, erhält man die pseudokinematische Methode. Die Streuamplitude des Jod-Moleküls wurde sowohl mit der Mehrfachstreuungsmethode als auch mit der pseudokinematischen Methode bei verschiedenen Energien berechnet. Die Resultate werden in III.B gezeigt und diskutiert. Das Rechenprogramm wird im Anhang beschrieben. Ein Teil der Resultate wird mit vorhandenen experimentellen Resultaten verglichen (in III.B.2).

4. Zur Klärung der Frage, ob die Mehrfachstreuung bedeutender wird, wenn das Molekül unterschiedliche Atome enthält, wird die Streuintensität zweiatomiger Moleküle, deren eines Atom schwerer ist als das andere (AgJ und TlJ) berechnet. Das Resultat wird in III.B.5 mit dem für das Jod-Molekül verglichen.

Abkürzungen

AP	:	Austausch-Potential
KS	:	Koordinaten-System
MS	:	Mehrfachstreuung
MSE	:	Mehrfachstreuungseffekt
MST	:	Mehrfachstreuungstheorie
PKT	:	Pseudokinematische Theorie
rel.H.-F.	:	relativistische Hartree-Fock-Näherung
Sl.-W.-W.	:	Slater-Wilson-Wood-Näherung für das Austausch-Potential

I. Intramolekulare Mehrfachstreuungstheorie (MST)

A. Überblick über die MST

Kambes "Cellular-Methode" (Green-Funktion-Methode) für LEED (Beugung langsamer Elektronen) an komplexen einatomigen und mehratomigen Schichten [5] wird auf Moleküle übertragen.
Die Grundlage der Methode:

1. "Muffin-Tin"-Modell

Die das Molekül aufbauenden Atome werden durch das Muffin-Tin - Modell dargestellt: Das Potential jedes Atoms ist nur von Null verschieden innerhalb einer Kugel; die Kugeln der verschiedenen Atome überlappen einander nicht; innerhalb jeder Kugel ist das Potential V(r) sphärisch-symmetrisch; zwischen den Kugeln ist V(r) = O. Dies bedeutet, daß die Bindung zwischen den Atomen vernachlässigt wird. (Die Näherung, daß die Atome im Molekül als frei betrachtet werden können, ist berechtigt, wie der Vergleich der theoretischen Arbeiten mit den experimentellen Resultaten gezeigt hat [1]).
Außerdem werden auch die thermischen Schwingungen des Moleküls und alle unelastischen Effekte vernachlässigt.

2. Mehrfachstreuung

Durch die Muffin-Tin-Modell-Näherung kann die Streuung am System der Atome als aus zwei Arten von Mehrfachstreuungen bestehend betrachtet werden:

a) die Mehrfachstreuung in den einzelnen Atomen, d.h. zwischen den verschiedenen Volumenelementen des Atoms. (Dieses Problem wird mit der bekannten Partialwellen-Methode gelöst).

b) die Mehrfachstreuung zwischen den verschiedenen Atomen.

Wenn diese zweite Art der Streuung vernachlässigt wird, kommt man zu Hoernis Pseudokinematischer Theorie (PKT) [6] . Der Unterschied zwischen den Resultaten der PKT und der MST in dieser Arbeit ist also als der Effekt der Mehrfachstreuung zu betrachten.

3. MST und PKT

Bei MST gilt für jedes Atom als Primärwelle die Summe der einfallenden ebenen Welle und der von allen anderen Atomen gestreuten Wellen.Diese Primärwelle wird als "anregendes Feld" (Ewald [7]) oder "Effektive Field" (Lax [3] und Mcrae [4]) bezeichnet. In diesem "anregenden Feld" steckt die physikalische Interpretation der Mehrfachstreuung.
In der MST erregt das "anregende Feld" die gestreuten Welle und in der PKT erregt sie nur die einfallende ebene Welle.

4. Mathematisches Verfahren

Das Streuproblem an den einzelnen Atomkugeln ist für bestimmte κ ($\sim\sqrt{E}$) mit der Partialwellen-Methode schon gelöst. Durch die Annahme des Muffin-Tin-Modells kann das Problem auf eine Integralgleichung auf der Kugeloberfläche zurückgeführt werden,wobei die Wellen-Funktion auf jeder Atomkugeloberfläche nach Kugel-Funktionen entwickelt wird.

I.B. Die mathematische Ableitung

1. Integralgleichung

Die allgemeine Form der Integralgleichung für die Potential-Streuung lautet:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, V(\mathbf{r}')\, \Psi(\mathbf{r}')\, d^3\mathbf{r}' \qquad (1)$$

$\Psi(\mathbf{r})$ ist die Lösung der Schrödinger-Gleichung:

$$\nabla^2\Psi + (\kappa^2 - V)\Psi = 0 \qquad (2)$$

wobei $\kappa^2 \sim E$ und E = die Energie des gestreuten Teilchens ist.

$\Psi^{(0)}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{r})$ ist die einfallende ebene Welle (3)

$G(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ ist die Green-Funktion in der Stelle $\mathbf{r}$ erzeugt durch die Feldquelle in $\mathbf{r}'$, so konstruiert, daß sie die Bedingung

$$\nabla_r^2 G + \kappa^2 G = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \qquad (4a)$$

und die gleiche Randbedingung wie $\Psi(\mathbf{r}) - \Psi^{(0)}(\mathbf{r})$ d.h.

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}') \sim \exp(i\kappa R)/R \quad \text{für große R} \qquad (4b)$$

erfüllt, wobei

$$R = |\mathbf{r}-\mathbf{r}'| \qquad (4c)$$

Die Green-Funktion hat somit die Form:

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = \frac{\exp(i\kappa R)}{4\pi R} \tag{5}$$

$V(\mathbf{r})$ ist das Potential des Moleküls, dargestellt als Summe des Potentials der Atome:

$$V(\mathbf{r}) = \sum V_i(\mathbf{r}-\mathbf{c}_i) \tag{6}$$

$V_i(\mathbf{r})$ ist das Potential des Atoms i im Molekül;
$\mathbf{c}_i$ ist der Koordinatenvektor des Zentrums des Atoms i.
Wegen der Annahme des Muffin-Tin-Modells gilt:

$$\begin{aligned} V_i(\mathbf{r}) &= V_i(r) && \text{für } r < r_i \\ V_i(\mathbf{r}) &= 0 && \text{für } r > r_i \end{aligned} \tag{7}$$

r_i ist der Radius der Atomkugel. Folglich kann man das Integral in (1) auf die einzelne Atomkugel beschränken. Aus (2), (4a) und Greens Theorem [8] folgt:

$$\begin{aligned} &\int_{\text{Kugel}} G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\, V(\mathbf{r}')\, \Psi(\mathbf{r}')\, d\tau' \\ &= \int G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,(\nabla_{r'}^2 + \kappa^2)\,\Psi(\mathbf{r}')\, d\tau' \\ &= \int \left[G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,\nabla_{r'}^2 \Psi(\mathbf{r}') - \Psi(\mathbf{r}')\,\nabla_{r'}^2 G(\mathbf{r},\mathbf{r}') \right] d\tau' \\ &= \int \left[G(\mathbf{r},\mathbf{r}')\,\frac{\partial}{\partial r'}\,\Psi(\mathbf{r}') - \Psi(\mathbf{r}')\,\frac{\partial}{\partial r'}\,G(\mathbf{r},\mathbf{r}') \right] ds' \end{aligned} \tag{8}$$

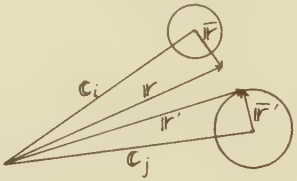
Das letzte Integral wird über die Atomkugeloberfläche erstreckt.

Für das Molekül ergibt sich aus (1), (6) und (8):

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}) + \sum_j \int \left(G \frac{\partial \psi}{\partial r'} - \psi \frac{\partial G}{\partial r'} \right) d s_j' \quad . \tag{9}$$

Bei geeigneter Wahl des Koordinatenzentrums werden $\mathbf{r}$ und $\mathbf{r}'$ definiert [12] durch:

$$\mathbf{r} = \bar{\mathbf{r}} + \mathbf{c}_i \quad , \qquad \mathbf{r}' = \bar{\mathbf{r}}' + \mathbf{c}_j \quad , \tag{10}$$



$\bar{\mathbf{r}}$ ist Ortsvektor in bezug auf i-ten Kern
$\mathbf{r}'$ " " " " " j-ten "
dann kann man schreiben:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = G(\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{r}}' + \mathbf{c}_i - \mathbf{c}_j) = G^{(ij)}(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{r}}') \tag{11}$$

Da $\bar{\mathbf{r}}'$ auf der j-ten Kugel liegt, kann man in (9) $\bar{\mathbf{r}}' = \mathbf{r}_j$ schreiben. Im Grenzfall, wenn $\mathbf{r}$ sich der i-ten Kugel von außerhalb nähert, d.h. $\bar{\mathbf{r}} \longrightarrow \mathbf{r}_i$, erhält man aus (9), (10) und (11):

$$\psi(\mathbf{r}_i + \mathbf{c}_i) = \psi^{(0)}(\mathbf{r}_i + \mathbf{c}_i) +$$

$$\sum_j \int \left[G^{ij}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{r}}}, \psi(\bar{\mathbf{r}}' + \mathbf{c}_j) \right\}_{\bar{\mathbf{r}}' = \mathbf{r}_j} - \left\{ \frac{\partial}{\partial \bar{\mathbf{r}}}, G^{(ij)}(\mathbf{r}_i, \bar{\mathbf{r}}') \right\}_{\bar{\mathbf{r}}' = \mathbf{r}_j} \psi(\mathbf{r}_j' + \mathbf{c}_j) \right] d s_j' \tag{12}$$

Gleichung (12) ist ein System von Integralgleichungen. Die Zahl der Gleichungen ist gleich der Zahl der Atome des Moleküls.

Entwicklung nach Kugelfunktionen

Die Funktionen $\Psi(\mathbf{r})$ und $\Psi^{(0)}(\mathbf{r})$ auf jeder Atomkugel werden nach Kugelfunktionen entwickelt [9]

$$\psi(\mathbf{r}_i + \mathbf{c}_i) = \sum_{lm} C_{lm}^{(i)} R_l^{(i)}(r_i) Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) \tag{13}$$

$$\psi^{(0)}(\mathbf{r}_i + \mathbf{c}_i) = \exp(i\mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{c}_i) \sum_{lm} 4\pi i^l Y_{lm}(\theta_{k_0}, \varphi_{k_0}) j_l(\kappa r_i) Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) \tag{14}$$

$R_l(r)$ und $Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i)$ sind so definiert [9, 10]:

$R_l(0)$ ist endlich, (15a)

$$R_l(r = r_i) = \text{Konst.} \left\{ j_l(\kappa r_i) - \eta_l(\kappa r_i) \tan \eta_l^{(i)} \right\} \neq 0 \tag{15b}$$

wobei $j_l(\kappa r) = \left(\frac{\pi}{2\kappa r}\right)^{1/2} J_{l+\frac{1}{2}}(\kappa r)$

$$\eta_l(\kappa r) = \left(\frac{\pi}{2\kappa r}\right)^{1/2} J_{-l-\frac{1}{2}}(\kappa r)$$

Daß der Ausdruck (15b) $\neq 0$ ist, wird nur vorläufig angenommen.

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_l^{|m|}(\cos\theta) e^{im\varphi} \tag{16}$$

erfüllt die Normierungsbedingung:

$$\int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left| Y_{lm}(\theta, \varphi) \right|^2 \sin\theta = 1 \tag{17}$$

a) Der Fall i = j

Nach der Entwicklungsformel der Green-Funktion gilt (für $r > r'$) [11]

$$G(\mathbf{r},\mathbf{r}') = -i\sum \varkappa h_\ell^{(1)}(\varkappa r)\, j_\ell(\varkappa r')\, Y_{\ell m}(\theta,\varphi)\, Y^*_{\ell m}(\theta',\varphi') \tag{18}$$

$h_\ell^{(1)}(\varkappa r)$ ist die sphärische Hankel-Funktion erster Art:

$$h_\ell^{(1)}(\varkappa r) = j_\ell(\varkappa r) + i\, n_\ell(\varkappa r) \tag{19}$$

Aus (15b) ergibt sich:

$$\left[\frac{d R_\ell^{(i)}}{dr} \Big/ R_\ell^{(i)}\right]_{r=r_i} = \left[\left(\frac{dj_\ell}{dr} - \frac{dn_\ell}{dr}\tan\eta_\ell^{(i)}\right)\Big/\left(j_\ell - n_\ell \tan\eta_\ell^{(i)}\right)\right]_{r=r_i} \tag{20}$$

Für das Integral in Gleichung (12) folgt aus (13), (17, (18) und (20):

$$\int_{\text{Kugel}_i}\left[G^{ii}(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_i')\left\{\frac{\partial}{\partial \bar{r}'}\Psi(\bar{\mathbf{r}}'+\mathbf{c}_i)\right\}_{\bar{r}'=r_i'} - \left\{\frac{\partial}{\partial \bar{r}'}G^{(ii)}(\mathbf{r}_i,\bar{\mathbf{r}}')\right\}_{\bar{r}'=r_i'}\Psi(\mathbf{r}_i'+\mathbf{c}_i)\right] dS_i'$$

$$= \sum_{\ell m}\Delta_\ell^{(i)} X_{\ell m}\, Y_{\ell m}(\theta_i,\varphi_i)\,, \tag{21}$$

wobei:

$$\Delta_\ell^{(i)} = \frac{i h_\ell^{(1)}(\varkappa r_i)\tan\eta_\ell^{(i)}}{j_\ell(\varkappa r_i) - n_\ell(\varkappa r_i)\tan\eta_\ell^{(i)}} \tag{22}$$

$$X_{\ell m}^{(i)} = C_{\ell m}^{(i)} R_\ell^{(i)}(r_i) \tag{23}$$

b) Der Fall i ≠ j

Wenn die Kugeln einander nicht überlappen, ist für $i \neq j$: $\mathbf{r}_i + \mathbf{c}_i \neq \mathbf{r}_j' + \mathbf{c}_j$ d.h. in G $(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ ist $\mathbf{r} \neq \mathbf{r}'$ so daß die Green-Funktion $G^{(ij)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ keine Singularität hat. Damit sie die Bedingung der Gleichungen (4) erfüllt, kann sie in der Form [5]

$$G^{(ij)}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j') = \sum_{lm} \sum_{l'm'} A^{(ij)}_{lm\,l'm'} j_l(\varkappa r_i) j_{l'}(\varkappa r_j) Y_{lm}(\theta_i, \varphi_i) Y^*_{l'm'}(\theta_j, \varphi_j) \tag{24}$$

geschrieben werden.

Um später die Konstanten $A^{(ij)}_{lml'm'}$ leichter bestimmen zu können, führt man zweckmäßiger $\bar{\mathbf{R}} = (\bar{\mathbf{r}} - \bar{\mathbf{r}}')$ als neue Variable in der Green-Funktion ein [12], wobei $\bar{\mathbf{R}} = (\bar{R}, \bar{\Theta}, \bar{\Phi})$

Die Green-Funktion ist dann eine Funktion eines einzigen Vetkros $\bar{\mathbf{R}}$. Dann werden neue Koeffizienten $D^{(ij)}_{LM}$ definiert:

$$G^{(ij)}(\bar{\mathbf{R}}) = \sum_{LM} D^{(ij)}_{LM} j_L(\varkappa R) Y_{LM}(\bar{\Theta}, \bar{\Phi}) \tag{25}$$

Vergleicht man Gleichung (24) mit Gleichung (25), erhält man eine Relation zwischen den Koeffizienten $D^{(ij)}$ und $A^{(ij)}$:

$$A^{(ij)}_{lml'm'} = 4\pi i^{l-l'} \sum_L i^{-L} C_{L,m-m';lm;l'm'} D^{(ij)}_{L,m-m'} , \tag{26}$$

wobei

$$C_{LM,lm,l'm'} = \int Y_{LM}(\theta,\varphi) Y^*_{lm}(\theta,\varphi) Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\, d\Omega \tag{27}$$

(Gaunt-Koeffizient genannt); Es ist

$$C_{LM;\ell m;\ell' m'} = 0 \quad \text{für } M \neq m - m' . \tag{28}$$

Die Summe über L in Gleichung (26) läuft nur über:

$$L = |\ell - \ell'|, |\ell - \ell'| + 2, \cdots\cdots\cdots, |\ell + \ell'| \tag{29}$$

Aus Gleichung (11) folgt:

$$G^{(ij)}(\bar{R}) = G(R - C_{ji}) , \tag{30}$$

wobei

$$C_{ji} = C_j - C_i$$

Da angenommen wurde, daß die Atome einander nicht berühren, ist

$$|C_{ji}| > r_i + r_j \geq \bar{R} \tag{31}$$

Wegen Gleichung (18) gilt:

$$G^{(ij)}(\bar{R}) = -i \sum_{LM} \varkappa h_L^{(1)}(\varkappa C_{ji})\, j_L(\varkappa \bar{R})\, Y^*_{\ell m}(\theta_{C_{ji}}, \varphi_{C_{ji}})\, Y_{LM}(\bar{\theta}, \bar{\Phi}) . \tag{32}$$

Der Vergleich zwischen Gleichung (25) und (32) ergibt:

$$D^{(ij)}_{LM} = -i \varkappa h_L^{(1)}(\varkappa C_{ji})\, Y^*_{LM}(\theta_{C_{ji}}, \varphi_{C_{ji}}) \tag{33}$$

und aus Gleichung (26) folgt:

$$A^{(ij)}_{\ell m \ell' m'} = 4\pi i^{\ell - \ell'} \sum i^{-L} C_{L, m-m';\ell m;\ell' m'}\, h_L^{(1)}(\varkappa C_{ji})\, Y_{L, m-m'}(\theta_{C_{ji}}, \varphi_{C_{ji}}) \tag{34}$$

Aus Gleichung (13) und (24) bekommt man für das Integral in Gleichung (12):

$$\int\Big[G^{(ij)}(\mathbf{r}_i,\mathbf{r}_j')\Big\{\frac{\partial}{\partial\bar{r}'}\Psi(\bar{r}'+\mathbf{c}_j)_{\bar{r}'=\mathbf{r}_j}$$

$$-\Big\{\frac{\partial}{\partial\bar{r}'}G^{(ij)}(\mathbf{r}_i,\bar{r}')\Big\}_{\bar{r}'=\bar{r}_j}\Psi(\mathbf{r}_j'+\mathbf{c}_j)\Big]\,ds_j'$$

$$=-r_j^{\,2}\sum_{lm}\sum_{l'm'}A^{(ij)}_{lml'm'}\,j_l(\varkappa r_i)\,j_{l'}(\varkappa r_j)\left[\frac{1}{j_{l'}(\varkappa r)}\frac{dj_{l'}}{dr}-\frac{1}{R^{(j)}_{l'}(r)}\frac{dR^{(j)}_{l'}}{dr}\right]_{r=r_j}X^{(j)}_{l'm'}Y_{lm}(\theta_i,\varphi_i)$$

$$=-\varkappa^{-1}\sum_{lm}\sum_{l'm'}j_l(\varkappa r_i)A^{(ij)}_{lml'm'}\,\frac{\tan\eta^{(j)}_{l'}}{j_{l'}(\varkappa r_j)-n_{l'}(\varkappa r_j)\tan\eta^{(j)}_{l'}}\,X^{(j)}_{l'm'}Y_{lm}(\theta_i,\varphi_i) \qquad (35)$$

Gleichung (12) führt wegen (13), (14), (21) und (35) zu dem Gleichungssystem:

$$4\pi i^l Y^*_{lm}(\theta_{k_0},\varphi_{k_0})\,j_l(\varkappa r_i)\exp(i\mathbf{k}_0\cdot\mathbf{c}_i)$$

$$=X^{(i)}_{lm}-\Delta^{(i)}_l X^{(i)}_{lm}+\sum_{j\neq i}\varkappa^{-1}j_l(\varkappa r_i)A^{ij}_{lml'm'}\,\frac{\tan\eta^{(j)}_{l'}}{j_{l'}(\varkappa r_j)-n_{l'}(\varkappa r_j)\tan\eta^{(j)}_{l'}}\,X^{(j)}_{l'm'} \qquad (36)$$

Der Ausdruck $\dfrac{\tan\eta^{(j)}_{l'}}{j_{l'}(\varkappa r_j)-n_{l'}(\varkappa r_j)\tan\eta^{(j)}_{l'}}$ kann unendlich groß werden, abhängig von den Werten der η_l und $\varkappa r_j$. Um dieses zu vermeiden und die Gleichung (36) zu vereinfachen, definiert man $\omega^{(i)}_{lm}$ durch

$$\omega^{(i)}_{lm}=\frac{X^{(i)}_{lm}\exp(-i\hat{\eta}^{(i)}_l)}{\sqrt{4\pi}\,i^l\{j_l(\varkappa r_i)\cos\hat{\eta}^{(i)}_l-n_l(\varkappa r_i)\sin\hat{\eta}^{(i)}_l\}}\,, \qquad (37)$$

wobei $\hat{\eta}_l^{(i)}$ aus den $\eta_l^{(i)}$ erhalten wird, deren Wertebereich zwischen $-\frac{\pi}{2}$ und $\frac{\pi}{2}$ eingeschränkt ist.
Aus den Gl. (36), (34) und (22) erhält man:

$$\sqrt{4\pi}\, Y^*_{lm}(\theta_{k_0},\varphi_{k_0})\, \exp(i k_0 \cdot c_i) = \omega^{(i)}_{lm} - 2\pi \sum_{j\neq i} \sum_{l'm'} \left[\sum_L i^{-L} C_{L,m-m';lm;l'm'}\, h^{(1)}_L(\pi c_{ji})\, Y^*_{L,m-m'}(\theta_{c_{ji}},\varphi_{c_{ji}}) \right] T^{(j)}_{l'}\, \omega^{(j)}_{l'm'} \qquad (38)$$

wobei

$$T^{(j)}_{l'} = 2i \exp(i\hat{\eta}^{(j)}_{l'}) \sin \hat{\eta}^{(j)}_{l'} \qquad (39)$$

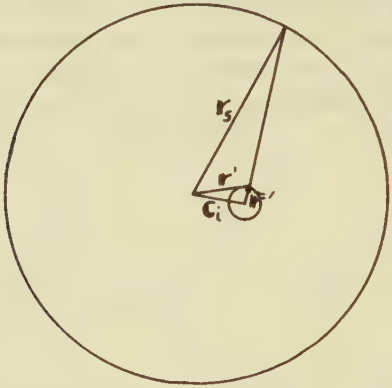
(38) ist die erste Hauptgleichung der Mehrfachstreuungs-Theorie, ein unendliches System von linearen algebraischen Gleichungen für die Unbekannten $\omega^{(i)}_{lm}$. Die Koeffizienten können aus den bekannten k_0, c_i und $\eta^{(i)}_l$ berechnet werden. Mit der Annahme, daß die Phasenverschiebungen $\hat{\eta}^{(i)}_l$ für große l Null werden, kann das System zu einem endlichen System vereinfacht werden. Der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung (38) ist offenbar der Effekt der Mehrfachstreuung. Wenn man ihn vernachlässigt, erhält man das pseudokinematische Resultat:

$$(\omega^{(i)}_{lm})_{PS} = \sqrt{4\pi}\, Y^*_{lm}(\theta_{k_0},\varphi_{k_0})\, \exp(i k_0 \cdot c_i) \qquad (40)$$

Die Zahl N_{il} der Unbekannten ist bestimmt durch die Zahl der Atome I im Molekül und die Zahl der Partialwellen: $N_{il} = I\ (l_{max} + 1)^2$. Die Zahl der zu berücksichtigenden Partialwellen ergibt sich aus der Abhängigkeit der Phasenverschiebungen $\eta_l^{(i)}$ von der Energie E. Für $E \leq 200$ eV kommt man mit $l < 10$ aus. Die Methode ist also nur verwendbar für Elektronen mit niedriger Energie. Für Elektronen mit höherer Energie braucht man für jedes Atom eine sehr große Zahl von Partialwellen.

3. Die Streuamplitude

Man betrachtet eine sehr große Kugel, als deren Zentrum etwa das Massenzentrum des Moleküls genommen und als Koordinatenzentrum gewählt wird.



Man berechnet die Streuamplitude in der Stelle $\mathbf{r}_s$

$$G(\mathbf{r}_s - \mathbf{r}') = G(\mathbf{r}_s - \mathbf{c}_i - \bar{\mathbf{r}}') \tag{41}$$

Da $$|\mathbf{r}_s - \mathbf{c}_i| > \bar{r}' \tag{42}$$

erhält man aus Gleichung (18)

$$G(\mathbf{r}_s - \mathbf{c}_i - \bar{\mathbf{r}}') = -i \sum_{lm} \varkappa h_l^{(1)}(\varkappa |\mathbf{r}_s - \mathbf{c}_i|) j_l(\varkappa \bar{r}') Y_{lm}(\theta_s, \varphi_s) Y_{lm}^*(\theta_{\bar{r}'}, \varphi_{\bar{r}'}) \tag{43}$$

Da $\mathbf{r}_s$ als sehr groß betrachtet wird, hat man den asymptotischen Ausdruck

$$h_l^{(1)}(\varkappa |\mathbf{r}_s - \mathbf{c}_i|) \longrightarrow \frac{i^{-l-1}}{\varkappa r_s} e^{i\varkappa r_s} e^{-i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{c}_i}, \tag{44}$$

wobei der Vektor $\mathbf{k}_s$ parallel zu $\mathbf{r}_s$ ist und die Länge $\varkappa$ hat. Setzt man Gleichung (44) in die Gleichung (43) ein, ergibt sich

$$G(\mathbf{r}_s-\mathbf{c}_i-\bar{\mathbf{r}}')\longrightarrow -\frac{e^{i\varkappa r_s}}{r_s}\sum e^{-i\mathbf{k}_s\cdot\mathbf{c}_i}\,i^{-l}\,j_l(\varkappa\bar{r}')\,Y_{lm}(\theta_s,\varphi_s)\,Y^*_{lm}(\theta_{\bar{r}'},\varphi_{\bar{r}'}) \tag{45}$$

Aus den Gleichungen (9), (13) und (45) erhält man:

$$\Psi(\mathbf{r}_s)\longrightarrow\Psi^{(0)}(\mathbf{r}_s)+\frac{e^{i\varkappa r_s}}{\varkappa r_s}\sum_{ilm}e^{-i\mathbf{k}_s\cdot\mathbf{c}_i}\,i^{-l}\,Y_{lm}(\theta_{k_s},\varphi_{k_s})\cdot \frac{\tan\eta_l^{(i)}}{j_l(\varkappa r_i)-\eta_l(\varkappa r_i)\tan\eta_l^{(i)}}\,X_{lm}^{(i)} \tag{46}$$

Aus Gleichung (46) wird mit Berücksichtigung von (37) und (39):

$$\Psi(\mathbf{r}_s)\longrightarrow\Psi^{(0)}(\mathbf{r}_s)+\frac{e^{i\varkappa r_s}}{i\varkappa r_s}\Big(\sum_{ilm}\exp(-i\mathbf{k}_s\cdot\mathbf{c}_i)\sqrt{\pi}\,Y_{lm}(\theta_{k_s},\varphi_{k_s})T_l^{(i)}\,\omega_{lm}^{(i)}\Big) \tag{47}$$

So sieht man, daß der Ausdruck:

$$F(\theta_{k_s},\varphi_{k_s})=\frac{1}{i\varkappa}\sum_{ilm}\exp(-i\mathbf{k}_s\cdot\mathbf{c})\sqrt{\pi}\,Y_{lm}(\theta_{k_s},\varphi_{k_s})T_l^{(i)}\,\omega_{lm}^{(i)} \tag{48}$$

die Streuamplitude des Moleküls in der $\mathbf{r}_s(\mathbf{k}_s)$-Richtung ist, wobei $\omega_{lm}^{(i)}$ als Lösung der Gleichung (38) ermittelt wird. Da die Streuphasen bei höheren l-Werten sehr klein werden, wird die MS hier unbedeutend. Bei diesen höheren l-Werten kann man die Lösung $\omega_{lm}^{(i)}$ mit pseudokinematischen

Werten $(\omega_{\ell m p_s}^{(i)})$ annähern, d.h. $\omega_{\ell m}^{(i)}$ in Gleichung (48) wird für $\ell \leq \ell_{max\ 1}$ aus der Gleichung (38) und von $\ell_{max\ 1} + 1$ bis $\ell_{max\ 2}$ aus der Gleichung (40) ermittelt. Für $\ell > \ell_{max\ 2}$ wird $\omega_{\ell m}^{(i)} = 0$ eingesetzt.
Die Gleichung (48) ist die zweite Hauptgleichung der MST. Wenn man Gleichung (40) in die Gleichung (48) einsetzt, erhält man die pseudokinematische Streuamplitude des Moleküls:

$$F_{ps}(\theta_{k_s}, \varphi_{k_s}) = \sum_i \exp\left\{i(\mathbf{k}_o - \mathbf{k}_s)\cdot \mathbf{c}_i\right\} \sum_\ell (2\ell+1) P_\ell(\cos\theta_{so}) \frac{e^{i2\eta_\ell^{(i)}} - 1}{i2\pi}$$

$$= \sum \exp\left\{i(\mathbf{k}_o - \mathbf{k}_s)\cdot \mathbf{c}_i\right\} f_i(\theta_{so}) \qquad (49)$$

wobei:

θ_{so} die Winkel zwischen $\mathbf{k}_s$ und $\mathbf{k}_o$ und $f_i(\theta_{so})$ die exakte Atomstreuamplitude ist:

$$f_i(\theta_{so}) = \frac{1}{i2\pi} \sum_\ell (2\ell+1)\left(e^{i2\eta_\ell^{(i)}} - 1\right) P_\ell(\cos\theta_{so}) \qquad (50)$$

Die Streuintensität bei einem bestimmten Streuwinkel θ_{k_s} und φ_{k_s} ist:

$$\mathcal{J}(\theta_{k_s}, \varphi_{k_s}) = \left|F(\theta_{k_s}, \varphi_{k_s})\right|^2 \qquad \text{(aus Gl.(48) für MST)} \qquad (51a)$$

$$\mathcal{J}_{ps}(\theta_{k_s}, \varphi_{k_s}) = \left|F_{ps}(\theta_{k_s}, \varphi_{k_s}\right|^2 \qquad \text{(aus Gl.(49) für PKT)} \qquad (51b)$$

Optisches Theorem

Im konservativen System gibt es eine wichtige Relation zwischen dem totalen Streuquerschnitt σ und der Streuamplitude in der Richtung der einfallenden Welle F(0) [13]

$$\sigma = \int \left| F(\theta_{k_s}, \varphi_{k_s}) \right|^2 d\Omega = \frac{4\pi}{\kappa} \operatorname{Im} F(0) \qquad (52)$$

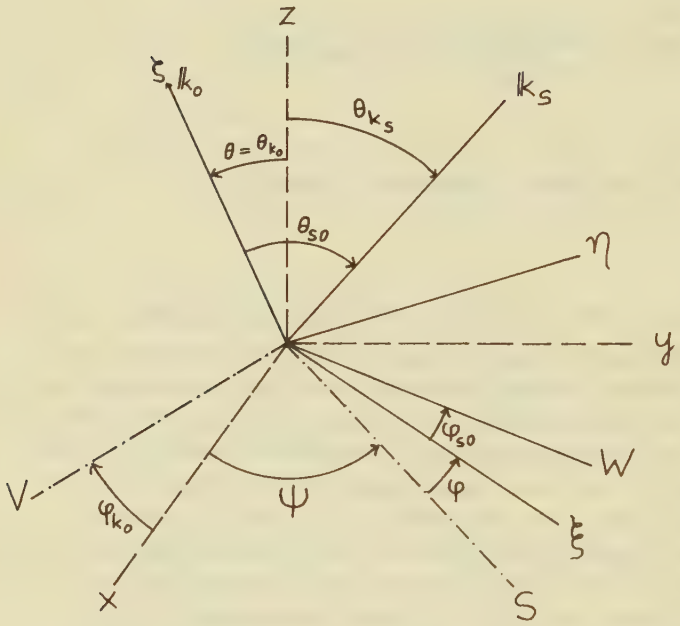
Dieses optische Theorem wird später für die Prüfung der Richtigkeit der Intensitätsrechnung benutzt.

4. Die Mittelung der Intensität über die Molekülorientierungen

Um den differenziellen Streuquerschnitt zu bestimmen, muß man die Intensität über alle räumlichen Orientierungen des Moleküls mitteln. Hierzu wird ein k_0-Koordinaten-System (k_0-KS) mit den Achsen ξ, η, ζ eingeführt, wobei ζ mit k_0 zusammenfällt. Im Laborsystem werden die Vektoren k_0 und k_s festgelegt. Somit ist der Winkel $\theta_{s0} = \sphericalangle(k_0, k_s)$ bekannt. Das Molekül nimmt in Bezug auf k_0 und k_s verschiedene Orientierungen ein, d.h. die beliebig gewählte z-Achse des Moleküls dreht sich in verschiedene Richtungen in Bezug auf das k_0-KS. Außerdem dreht sich das Molekül auch noch um die z-Achse. Diese Orientierung des Moleküls um das k_0-KS ist identisch mit einer Drehung der Vektoren k_0, k_s um das Molekül bei festgehaltenem Winkel θ_{s0}. Das bedeutet, man kann so tun, als ob das Molekül-KS festgehalten wird und das k_0-KS um dieses Molekül-KS gedreht wird. Die C_{ij} und C_i in den Gleichungen (48) und (38) sind fest im Molekül-KS. Um die Intensität mit gegebenen θ_{s0} mit den Gleichungen (51a), (51b) zu berechnen, braucht man eine Euler-Transformation der Koordinaten von k_s vom k_0-KS zum Molekül-KS.

Euler-Transformation

Bild 1



Allgemeine Formel

$$x = (\cos\varphi\cos\Psi - \sin\varphi\sin\Psi\cos\theta)\xi$$

$$-(\sin\varphi\cos\Psi + \cos\varphi\sin\Psi\cos\theta)\eta + (\sin\Psi\sin\theta)\zeta$$

$$y = (\cos\varphi \sin\psi + \sin\varphi \cos\psi \cos\theta)\xi$$

$$+ (-\sin\varphi \sin\psi + \cos\varphi \cos\psi \cos\theta)\eta + (-\cos\psi \sin\theta)\zeta$$

$$Z = (\sin\varphi \sin\theta)\xi + (\cos\varphi \sin\theta)\eta + \cos\theta\,\zeta$$

ξ, η, ζ	sind die Koordinaten im k_o-KS
x, y, z	" " " " Molekül-KS
S	die Schnittgerade der x,y- und ξ,η-Ebenen
V	" " " " " " z,ζ "
W	" " " ζ, k_s " ξ,η "

$\theta = \theta_{k_o}$

Um später die Rechnung zu vereinfachen, wird $\varphi = 0$ gewählt.

$$\psi = \sphericalangle(x,S) = \frac{\pi}{2} + \varphi_{k_o} \quad \text{(s. Bild 1)}$$

Für k_s gilt dann:

$$\varkappa = |k_s|$$

$$\xi = \varkappa \sin\theta_{so} \cos\varphi_{so}$$

$$\eta = \varkappa \sin\theta_{so} \sin\varphi_{so}$$

$$\zeta = \varkappa \cos\theta_{so}\,.$$

Es folgt für k_s im Molekül-KS

$$X = -\xi \sin\varphi_{k_o} - \eta \cos\varphi_{k_o} \cos\theta_{k_o} + \zeta \cos\varphi_{k_o} \sin\theta_{k_o}$$

$$y = \xi \cos\varphi_{k_0} - \eta \sin\varphi_{k_0} \cos\theta_{k_0} + \zeta \sin\varphi_{k_0} \sin\theta_{k_0}$$

$$z = \eta \sin\theta_{k_0} + \zeta \cos\theta_{k_0}$$

Deshalb

$$\theta_{k_s} = \arctan \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{z} = \theta_{k_s}(\theta_{k_0}, \varphi_{k_0}, \theta_{s0}, \varphi_{s0})$$

$$\varphi_{k_s} = \arctan \frac{y}{x} = \varphi_{k_s}(\theta_{k_0}, \varphi_{k_0}, \theta_{s0}, \varphi_{s0})$$

θ_{k_s} und φ_{k_s} sind also Funktionen von $\theta_{k_0}, \varphi_{k_0}, \theta_{s0}$ und φ_{s0} Daher ist $F(\theta_{k_s}, \varphi_{k_s})$ in (48) und (49) eine Funktion derselben Variablen.

Die Intensität wird bei bestimmten Winkeln $\theta_{k_0}, \varphi_{k_0}$ und θ_{s0} über alle φ_{s0} gemittelt:

$$J(\theta_{k_0}, \varphi_{k_0}, \theta_{s0})_{\substack{\text{gem.} \\ \text{über } \varphi_{s0}}} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left| F(\theta_{k_s}, \varphi_{k_s}) \right|^2 d\varphi_{s0} \qquad (53)$$

(Die Mittelung über φ_{s0} entspricht der Mittelung über die Drehung der z-Achse um $\vec{k}_0$).

Die Intensität wird dann beim bestimmten θ_{s0} über alle θ_{k_0} und φ_{k_0} gemittelt.

(Die Mittelung über φ_{k_0} entspricht der Mittelung über die Drehung des Moleküls um die z-Achse).

$$J(\theta_{s0})_{\substack{\text{gem. über} \\ \varphi_{s0}, \theta_{k_0}, \varphi_{k_0}}} = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} J(\theta_{k_0}, \varphi_{k_0}, \theta_{s0}) \sin\theta_{k_0} d\varphi_{k_0} d\theta_{k_0} \qquad (54)$$

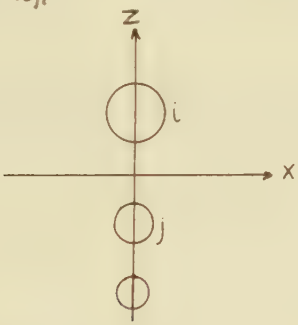
5. Lineare Moleküle

Wenn man ein Koordinatensystem einführt, dessen z-Achse durch die Zentren der Atome geht und dessen x-Achse in der $Z-\mathbb{k}_o$-Ebene Liegt, dann findet man:

a) Infolge der Rotationssymmetrie koppeln die Partialwellen miteinander nur, wenn sie den gleichen m-Wert haben.

b) Die Lösung hat eine Spiegelsymmetrie in bezug auf die x-z-Ebene, so daß $\omega_{\ell m}^{(i)}$ gleich $\omega_{\ell -m}^{(i)}$ sein sollte.

Da $\mathbb{c}_{ij} \parallel$ zur z-Achse für alle i und j ist,
$\theta_{c_{ij}} = 0$ oder π,
so ist $Y_{\ell m}^{*}(\theta_{c_{ji}}, \varphi_{c_{ji}}) = 0$ für m = 0.



Aus Gl. (38) wird:

$$\sqrt{4\pi}\, Y_{\ell m}^{*}(\theta_{k_o}, \varphi_{k_o})\, \exp(i\mathbb{k}_o \cdot \mathbb{c}_i) = \omega_{\ell m}^{(i)} - 2\pi \sum_{j \neq i} \sum_{\ell'} \left[\sum_{L} i^{-L} C_{LO,\ell m,\ell' m}\, h_L^{(1)}(\kappa c_{ji})\, Y_{L,0}(\theta_{c_{ji}}, \varphi_{c_{ji}}) \right] T_{\ell'}^{(j)}\, \omega_{\ell' m}^{(j)} \tag{55}$$

Da $\varphi_{k_o} = 0$, hat man:

$$Y_{\ell -m}(\theta_{k_o}, \varphi_{k_o}) = Y_{\ell m}(\theta_{k_o}, \varphi_{k_o}), \tag{56a}$$

und weil

$$C_{LO,\ell m,\ell' m} = C_{LO,\ell -m,\ell' m} \quad , \tag{56b}$$

folgt aus den Gl. (55), (56a) und (56b):

$$\omega_{\ell m}^{(i)} = \omega_{\ell -m}^{(i)} \tag{56c}$$

Somit wird die Gl. (55) nur für die positiven m gebraucht. Die Gl. (48) wird dann:

$$F(\theta_{k_s},\varphi_{k_s}) = \frac{1}{i2k} \sum_{i\ell(m\geq 0)} exp\,(-i\,k_s\cdot a_i)\sqrt{4\pi}\,\alpha\, Re\left\{ Y_{\ell m}(\theta_{k_s},\varphi_{k_s})\right\} T_\ell^{(i)}\,\omega_{\ell m}^{(i)} \tag{57}$$

wobei Re den reellen Teil bedeutet und

$\alpha = 1$ wenn m = 0

$\alpha = 2$ wenn m > 0

Die Intensitätsrechnung mit MS wird später aus den Gl. (57) mit $\omega_{\ell m}^{(i)}$ aus (55) und für die Pseudokinematische Rechnung aus (57) mit $\omega_{\ell m}^{(i)}$ aus (40) ausgeführt. Wie beim allgemeinen Fall wird $\omega_{\ell m}^{(i)}$ in Gl. (57) für $\ell \leq \ell_{max\ 1}$ aus der Gl. (55) und von $\ell_{max\ 1} + 1$ bis $\ell_{max\ 2}$ aus der Gl. (40) ermittelt. Für $\ell > \ell_{max\ 2}$ wird $\omega_{\ell m}^{(i)} = 0$ gesetzt.

Bei der Integration der Intensität braucht dann nicht über φ_{k_o} gemittelt zu werden.

$$J(\theta_{so}) = \frac{1}{2} \int_0^{\pi} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left| F(\theta_{k_s},\varphi_{k_s}) \right|^2 d\varphi_{so}\, sin\,\theta_{k_o}\, d\theta_{k_o} \tag{58}$$

Wenn man in Gl. (58) die pseudokinematische Streuamplitude F_{ps} aus Gl. (49) einsetzt, bekommt man den pseudokinematischen Streuquerschnitt.
Für ein zweiatomiges Molekül mit gleichen Atomen gilt [1] dann für die PKT

$$\mathcal{I}_{ps}(\theta_{so})_{Mol} = 2\left|f(\theta_{so})\right|^2\left(1 + \frac{\sin s r_o}{s r_o}\right) \qquad (59)$$

wobei

$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta_{so}}{2}$
r_o = Atomabstand
$f(\theta_{so})$ aus Gl. (50).

Die Beschreibung des Rechenprogramms für die Intensität wird im Anhang gebracht.

II. Atom-Potential, Austausch-Potential und Phasenverschiebungen

A. Relativistisches Hartree-Fock-Potential (rel.H.F.)

Bis jetzt ist die rel.H.F.-Methode die genaueste Methode, um das Atom-Potential zu bestimmen. Die H.F.-Methode [14] ist die Erweiterung der Hartree-Methode [15], in der der Austausch-Effekt (der Effekt des Austauschs zwischen den Elektronen im Atom) berücksichtigt wird. Die H.F.-Methode wurde von Swirles [16] relativistisch entwickelt, indem das Problem mit der Dirac-Gleichung behandelt wurde. Grant [17] hat später diese relativistische H.F.-Methode mit handlicheren mathematischen Mitteln (Algebra der Tensoroperatoren) vervollständigt, indem er auch den magnetischen Effekt berücksichtigte. Coulthard [18] hat mit dieser von Grant abgeleiteten Methode das Potential verschiedener Atome berechnet. Dabei wurden vernachlässigt: die magnetische Wechselwirkung zwischen den Elektronen, der Retardierungseffekt, der Kernradius, der Korrelationseffekt und die Distortion des Atoms. Die Resultate dieser Rechnung für Jod und Quecksilber [19] wurden für diese Arbeit benutzt, um die Phasenverschiebungen zu bestimmen.

B. Austausch-Potential (AP)

Die Mitberücksichtigung des AP ist bei LEED sehr wichtig. Folgende Austausch-Effekte werden bei dieser Arbeit berücksichtigt:

1. Der Austausch zwischen den Elektronen im Atom
2. Der Austausch zwischen einem einfallenden Elektron und den Elektronen im Atom.

Der erste Austauschanteil ist schon in der Rechnung von Coulthard enthalten. Die genaueste Methode, um den zweiten Austauschanteil zu bestimmen, ist die rel.H.F.-Methode. Walker [20] hat damit in seiner Arbeit über Elektronenstreuung am Quecksilber den Austauschanteil berechnet.

Die von ihm erhaltenen Phasenverschiebungen werden mit dem Resultat der vorliegenden Arbeit verglichen (in III, Tabelle 1), in der mit dem Austauschpotential von Slater-Wilson-Wood (S.-W.-W.) gearbeitet wird.
Die Rechnung mit der rel. H.-F.-Methode ist aber sehr kompliziert, besonders für Energiebänder im Kristall. So sind verschiedene, praktische Näherungsmethoden entwickelt worden, die auf der Theorie des freien Elektronengases basieren. Sie sind auch geeignet für die Bestimmung des Austausches eines einfallenden Elektrons mit den Atom- bzw. Festkörper-Elektronen. Die Näherungsmethoden, die in dieser Arbeit behandelt werden, sind:

1. Die Methode von Slater [21]
   Diese Näherung besteht aus folgenden Schritten:
   a) Das AP in der H.-F.-Gleichung, das für jede Bahn verschieden ist, wird durch einen Durchschnittswert ersetzt.
   b) Die Näherung dieses Durchschnittswertes basiert auf der Theorie des freien Elektronengases nach Fermi-Dirac. In einem solchen Gas mit der Dichte ρ ist das AP proportional zu $\rho^{1/3}$ und einer von der Wellenzahl abhängigen Funktion [22]:

$$V_{x\,gas} = -\frac{2}{\pi} F(\eta)(3\pi^2\rho)^{1/3} \tag{60}$$

wobei

$$F(\eta) = \frac{1}{2} + \frac{1-\eta^2}{4\eta} \ln\left|\frac{1+\eta}{1-\eta}\right| \tag{61}$$

mit

$$\eta = \frac{\kappa}{\kappa_F} \tag{62}$$

$\varkappa$ = Wellenzahl des einfallenden Elektrons

$$\varkappa_F = (3\pi^2\rho)^{1/3} \quad : \text{Fermi-Wellenzahl} \tag{63}$$

Es gilt:

$$\left.\begin{aligned} F(\eta) &= 1 \quad \text{für } \eta = 0 \\ " &= 1/2 \text{ für } \eta = 1 \\ " &= 0 \quad \text{für } \eta = \infty \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

Slater hat den Mittelwert 3/4 für $F(\eta)$ eingeführt. Das Slater-AP V_{xs} in Hartree-Fock-Slater-Näherung für ein Atom hat dann die Form:

$$V_{xs} = -\frac{3}{2}\frac{1}{\pi}\left\{3\pi^2\rho(r)\right\}^{1/3} \tag{65}$$

Die Genauigkeit dieser Methode für das Atom zeigt ein Vergleich des Resultates einer Cu^+-Rechnung mit dieser Methode mit dem Resultat der H.-F.-Methode [23]. Es ergibt sich eine befriedigende Näherung. Die Diskrepanz kommt hauptsächlich von großen Werten von r, wo die Ladungsdichte sehr klein ist. Diese Slater-Näherung wird viel in der Energiebandrechnung verwendet. Eine kleine Abweichung des damit berechneten vom experimentellen Resultat ist verständlich, da die Austauschenergie für jede Bahn verschieden ist und dafür nur der Durchschnittswert genommen wurde. In dieser Arbeit (in III, Bild 13) wird auch gezeigt, wie weit sich das Resultat, das mit dem Slater-AP berechnet wurde, von dem experimentellen unterscheidet.

2. Das AP von Gaspar [24]

Gaspar hat für die Näherung den Wert 1/2 für $F(\eta)$ eingeführt, d.h. 2/3 x Slater-Näherung. Dies wurde unabhängig von Gaspar auch von Kohn und Sham [25] vorgeschlagen.

Die Näherungsformel ist:

$$V_{xG} = -\frac{1}{\pi}\left\{3\pi^2 \rho(r)\right\}^{1/3} \tag{66}$$

Ein Vergleich der Resultate für das Problem des Atominneren mit V_{xG} bzw. mit V_{xS} [22] [26] zeigte, daß V_{xG} bessere Orbitalfunktionen ergibt und V_{xS} bessere Eigenwerte. In dieser Arbeit (in III, Bild 13) wird gefunden, daß sowohl V_{xS} als auch V_{xG} zu keinem befriedigenden Resultat führt.

3. Das AP von Liberman [27]

Diese Näherung wurde vorher unabhängig auch von Sham und Kohn [28] und von Yoney [29] vorgeschlagen. Liberman strebte danach, ein AP zu formulieren, das für jede Bahn verschieden ist, wie auch beim H.-F.-AP, und das sowohl gute Eigenfunktionen (Orbitalfunktionen) als auch gute Eigenwerte ergeben kann. Er führte κ als Funktion des Ortes (r) in Gl. (60 - 62) ein.

$$\kappa = \left[2\left\{E - V(r)\right\}\right]^{1/2} \tag{67}$$

$$V_{xL} = -\frac{2}{\pi}\left\{3\pi^2 \rho(r)\right\}^{1/3} F\left(\frac{\kappa}{\kappa_F}\right) \tag{68}$$

Ein Vergleich der Resultate verschiedener Atomrechnungen, die mit V_{xL}, V_{xS}, V_{xG} erhalten wurden, mit dem der rel. H.-F. [27] zeigt, daß V_{xL} eine genauso gute Näherung für die Ladungsdichte wie V_{xG} ergibt, aber eine bessere Übereinstimmung der Eigenwerte.

4. Das AP von Slater, Wilson und Wood (S.-W.-W.)

Die Schwierigkeit bei Libermans Näherung ist die, daß für $E = E_F = \frac{\varkappa_F^2}{2}$ nicht automatisch $\eta = 1$ wird. In der S.-W.-W.-Näherung wird, damit $\eta = 1$ wird, $\varkappa$ und $\varkappa_F$ anders formuliert:

$$\varkappa = \left[2\left(E - V(r) + \frac{2F(\eta)}{\pi}\left\{3\pi^2\rho(r)\right\}^{1/3}\right)\right]^{1/2} \tag{69a}$$

$$\varkappa_F = \left[2\left(E_F - V(r) + \frac{1}{\pi}\left\{3\pi^2\rho(r)\right\}^{1/3}\right)\right] \tag{69b}$$

Dabei wird als erste Näherung in (69a) $F(\eta) = 1/2$ und in (69b) $E_F = 0$ gesetzt.

Das S.-W.-W.-AP (V_{xSWW}) hat dieselbe Form wie bei Liberman, Gl. (68), aber mit $\varkappa$ aus Gl. (69a) und $\varkappa_F$ aus Gl. (69b). Der Vergleich der Cu^+-Rechnungsresultate mit V_{xSWW}, V_{xL}, V_{xG}, V_{xS} mit dem H.-F.-Rechnungsresultat von Hartree und Hartree [30] zeigt, daß das Resultat mit V_{xSWW} die beste Übereinstimmung mit dem Resultat mit V_{xHF} erreicht [22]. Deswegen wird in dieser Arbeit hautpsächlich V_{xSWW} benutzt. Man findet (in III, Bild 13), daß das Resultat mit V_{xSWW} zur besten Übereinstimmung mit den Experimenten führt.
Auch der Vergleich des Resultates der Phasenverschiebungsrechnung mit V_{xSWW} und mit V_{xHF} zeigt, daß die S.-W.-W.-Näherung die beste ist (in III, Tabelle 1).

C. Phasenverschiebungen

Die Phasenverschiebungen, die in den Hauptgleichungen (38) und (48) vorkommen, kann man aus einer Ein-Elektron-Dirac-Gleichung im zentralen Potential bestimmen [31].

Die Funktionen

$$F_\ell^\pm(r) = A_\ell^\pm(r)\,\frac{\sin\phi_\ell^\pm(r)}{r} \quad ,$$

$$G_\ell^\pm(r) = A_\ell^\pm(r)\,\frac{\cos\phi_\ell^\pm(r)}{r}$$

werden in die Dirac-Gleichungen

$$\{W - V(r) + 1\}F_\ell(r) + \frac{dG_\ell^\pm(r)}{dr} + \frac{(1+k)}{r}G_\ell(r) = 0$$

$$-\{W - V(r) - 1\}G_\ell^\pm(r) + \frac{dF_\ell(r)}{dr} + \frac{(1-k)}{r}F_\ell(r) = 0$$

eingesetzt. Deren Grenzbedingung für die Lösung für $r = a$ bei $V(a) = 0$ lautet:

$$G_\ell^\pm(r) = J_\ell(Kr)\cos\delta_\ell^\pm - n_\ell(Kr)\sin\delta_\ell^\pm$$

Man erhält die Gleichungen:

$$\frac{d\phi_\ell^\pm}{dr} = \frac{k}{r}\sin 2\phi_\ell^\pm + (W - V) - \cos 2\phi_\ell^\pm \qquad (70)$$

$$\frac{1}{A_\ell^\pm}\frac{dA_\ell^\pm}{dr} = -\frac{k}{r}\cos 2\phi_\ell^\pm - \sin 2\phi_\ell^\pm \qquad (71)$$

Hieraus können die $\phi_\ell^\pm$ bestimmt werden. Für die Streuphasen gilt:

$$\tan\delta_\ell^\pm = \frac{K J_{\ell+1}(Kr) - J_\ell(Kr)\{(W+1)\tan\phi_\ell^\pm + (1+\ell+k)/r\}}{K n_{\ell+1}(Kr) - n_\ell(Kr)\{(W+1)\tan\phi_\ell^\pm + (1+\ell+k)/r\}}$$

Hier ist $\hbar = c = m_e = 1$ gesetzt. Es bedeutet

$\delta_\ell^\pm$: "Spin up" und "spin down"-Phasenverschiebung der Ordnung ℓ,

$+$: die Lösung für "spin up", enthält $k = -(\ell+1)$,

$-$: " " " "spin down", " $k = \ell$,

W : gesamte Energie

$K^2 = W^2 - 1$

$J_\ell(Kr)$: Sphärische Bessel-Funktion

$n_\ell(Kr)$: " Neuman-Funktion

D. Die Berechnung der Phasenverschiebungen

Die Phasenverschiebungen werden aus der Gl. (72) mit dem Bunyan-Schonfelderschen Programm [31] berechnet für $r = a$ $(V(a) = 0)$, wobei $\phi_\ell^\pm(r)$ durch Integration der nichtlinearen Gleichung erster Ordnung (Gl. (70)) mit Hilfe des Runge-Kutta-Prozesses fünfter Ordnung bestimmt wird. Für den Anfangswert von $\phi_\ell^\pm(r)$ wird angenommen, daß in dem Bereich $0 \leq r \leq 0.1$ (in $\frac{\hbar}{m_0 c}$ -Einheiten):

$$V(r) = -\frac{1}{r}\left(Z_0 + Z_1 r + Z_2 r^2 + Z_3 r^3\right) \qquad (73)$$

so daß hier $\phi(r)$ in eine Potenzreihe entwickelt werden kann:

$$\phi(r) = \phi_0 + \phi_1 r + \phi_2 r^2 + \cdots\cdots \qquad (74)$$

(Dies bedeutet, daß die Funktion $\phi(r)$ bei $r = 0$ endlich ist).

Wenn die Gleichungen (73) und (74) in die Gl. (70) eingesetzt werden, bekommt man die Konstanten $\phi_0, \phi_1, \phi_2, \phi_3, \cdots$ Für die nicht-relativistische Berechnung der Intensität wurden als die nicht-relativistischen Werte der Phasenverschiebungen η_ℓ die Mittelwerte von δ_ℓ^+ und δ_ℓ^- benutzt.

Das Potential ist mit $V(r) = -\frac{Z(r)}{r}$ angenommen, wobei $Z(r) = Z_c(r) + Z_x(r)$ die effektive Kernladung ist. Für das Potential mit Austausch im Atom wurden für $Z_c(r)$ die relativistischen Hartree-Fock-Daten von Coulthard [19] benutzt. Für das Potential mit Austausch des einfallenden Elektrons mit den Atomelektronen wurden die gleichen Daten verwendet mit den entsprechenden zusätzlichen Austauschanteilen $Z_x(r)$.

III. Resultat und Diskussion

A. Phasenverschiebungen

Berechnet wurden zuerst die Phasenverschiebungen für das Jod-Atom zwischen 5 eV und 200 eV ohne und mit AP. Die Wahl des Potentials spielt eine große Rolle für die Bestimmung der δ_ℓ . Das Atompotential wird dargestellt durch die effektive Kernladung $Z(r) = Z_c(r) + Z_x(r)$. Das Bild 2a zeigt die effektive Kernladung $Z_c(r)$ des Jod-Atoms nach der relativistischen Hartree-Fock-Rechnung von Coulthard sowie auch Z(r) mit nach verschiedenen Methoden berechneten Austauschanteilen $Z_x(r)$. Im Bild 2b sieht man deutlich, daß im Bereich $r > 1$ Å der unterschiedliche Effekt der drei Austauschnäherungen merklich wird. Während Z(r) mit dem Sl.-W.-AP bei etwa r = 4 A schon Null wird, bleibt Z(r) mit dem Slater- bzw. Gaspar-AP bis 8 A endlich. Das zeigt, daß die Slater- und Gaspar-AP zu groß sind.

In diesem und dem folgenden Vergleich ist das Resultat mit dem Liberman-AP nicht gezeigt, weil dieses sich von dem von Slater-Wilson-Wood nicht merklich unterscheidet. Unterschiedliche Werte von Z(r) ergeben auch unterschiedliche Werte von δ_ℓ . Bild 3a bis 3e zeigt den Vergleich der Resultate η_ℓ (Mittelwerte der δ_ℓ^+ und δ_ℓ^-), bei $\ell = 0$ bis $\ell = 4$, ohne Austausch und mit verschiedenen AP. Bei $\ell = 3$ sieht man, wie Bild 3d zeigt, daß die Kurve der Phasenverschiebung η_3 durch $\frac{\pi}{2}$ geht, d.h. daß die Partialwelle $\ell = 3$ an dieser Stelle eine Resonanz hat, und zwar die Kurve ohne Austauschanteil bei etwa 55 eV, die mit Gaspar bei etwa 15 eV und die mit Slater bei etwa 7 eV. (Wenn die Phasenverschiebung η_ℓ mit zunehmender Elektronenenergie sehr schnell zunimmt und durch $\frac{\pi}{2}$ geht, tritt dort eine Resonanz auf und der Streuquerschnitt dieser Partialwelle hat ein großes Maximum [32]).

Eine solche Resonanzstelle ist von der Wahl des Potentials abhängig, und vermutlich nur hier allein hat die Wahl etwa zwischen Sl.-W.-W. und H.-F.-AP nach Walker einen merklichen Einfluß auf das Resultat der Intensitätsrechnung, wie später in III in Zusammenhang mit Bild 15 und Bild 17 diskutiert wird. In II.B wurde erklärt, daß das Sl.-W.-W.-AP die beste Näherung ist. Bild 4 zeigt das Resultat der δ_l -Werte von $l = 0$ bis $l = 7$ mit diesem AP.
Man sieht, daß der relativistische Effekt nur bei δ_1 und δ_2 merklich ist. Wie im Bild 2d erhält man hier für $l = 3$ eine Resonanzstelle bei etwa 30 eV. Dieses Resultat wurde benutzt, um die Streuintensität zu berechnen.
Berechnet wurden auch die Phasenverschiebungen für Antimon. Der Zweck war, den Mehrfachstreuungseffekt bei einem mehratomigen Molekül zu untersuchen (Sb_4). Wegen zu großer Rechenzeit konnte die Intensitätsrechnung aber nicht ausgeführt werden. Bild 5 zeigt das Resultat der δ_l -Rechnung mit dem Sl.-W.-W.-AP. Auch hier sieht man, daß die Kurve für $l = 3$ eine Resonanzstelle hat, und zwar bei etwa 37 eV.
Schließlich wurden die Phasenverschiebungen des Quecksilbers (Hg^{80}) ebenso mit Sl.-W.-W.-AP berechnet. Der Zweck dieser Rechnung ist, die Intensitätsverteilung für TlJ zu untersuchen (s.Bild 18). Da rel.H.-F.-Daten für Tl^{81} noch nicht vorhanden sind, wurden die Phasenverschiebungen des Thalliums durch die des Quecksilbers angenähert. Das Resultat dieser Rechnung für Hg wird in Tabelle 1 mit dem von Walkers relativistischer H.-F.-Rechnung mit H.-F.-Austausch verglichen. Es zeigt sich, daß die δ_l -Werte fast mit denen von Walker übereinstimmen. Dieser Vergleich zeigt auch, daß die S.-W.-W.-Näherung die beste ist.
Im Bild 6 werden die δ_l -Kurven für Quecksilber von $l = 0$ bis $l = 4$ gezeigt. Der relativistische Effekt ist hier auch nur bei δ_1 und δ_2 merklich.

B. Die Intensität

1. Untersuchung der Konvergenz

Für die Berechnung der Streuintensität wurden die Phasenverschiebungen mit Sl.-W.-W.-AP benutzt. Die Zahl der Partialwellen wurde so erhöht, bis das Resultat konvergierte. Als erster Versuch wurde die Intensitätsrechnung des Jod-Atoms nach Gl.(50) bei 200 eV ausgeführt. Bild 7a zeigt die Intensität bei $\ell_{max} = 0$ bis $\ell_{max} = 12$. Man sieht, daß die Konvergenz bei $\ell_{max} = 12$ erreicht wurde. Bei $\ell_{max} = 9$ findet man aber schon ausreichende Näherungswerte. Bild 7b zeigt die pseudokinematische Rechnung für das Jod-Molekül nach Gl.(59) (Atomabstand nach Hasegawa u.a. [33] ; r = 2,66 Å). Das Resultat zeigt, daß ebenfalls bei $\ell_{max} = 12$ und auch schon bei $\ell_{max} = 9$ die Konvergenz genügend ist. Dieser Versuch zeigt, daß es für die Intensitätsrechnung bei 200 eV ausreicht, wenn man die Partialwellen bis $\ell = 9$ mitnimmt, sowohl für das Atom als auch für das Molekül (pseudokinematisch). (Für die Mehrfachstreuungsrechnung des Moleküls wurden auch die Partialwellen bis $\ell_{max} = 9$ benutzt). Bild 8 zeigt das Resultat der Rechnung für das Jod-Atom im Vergleich mit der pseudokinematischen Rechnung für das Jod-Molekül bei 200 eV mit $\ell_{max} = 9$. Man sieht, wenn die Mehrfachstreuung nicht berücksichtigt wird, unterscheidet sich die Streuintensitätskurve des Moleküls kaum von der des Atoms. Der kleine Unterschied in Bild 8 ist durch den Faktor $\frac{\sin sr_0}{sr_0}$ aus Gl.(59) (hier $r_0 = 2{,}66$ Å) entstanden, der bei dem Winkel 80° etwa 0.04 beträgt.

Wie in I.B.5 beschrieben, wurde die Mehrfachstreuungsrechnung mit kombinierten ℓ_{max1}- und ℓ_{max2}-Werten ausgeführt, d.h. die Partialwellen wurden bis ℓ_{max2} genommen, die Mehrfachstreuung wurde aber nur bis ℓ_{max1} berücksichtigt. Es wurde versucht, welche Kombination ausreicht. Bild 9a zeigt, wie wenig sich das Resultat mit den Kombinationen verschiedener

ℓ_{max1}-Werte mit festem Wert von $\ell_{max2} = 9$ ändert. Aus den Kurven ist zu ersehen, daß bei 200 eV genügend Konvergenz mit $\ell_{max1} = 6$ und $\ell_{max2} = 9$ erreicht wird. Bild 9b zeigt das Resultat der Kombinationen verschiedener ℓ_{max2}-Werte mit festem Wert $\ell_{max1} = 6$. Auch hier ergibt sich genügende Konvergenz mit $\ell_{max1} = 6$ und $\ell_{max2} = 9$. Diese Versuche zeigen, daß für die Mehrfachstreuungsrechnung die Kombination $\ell_{max1} = 6$ und $\ell_{max2} = 9$ schon eine geeignete Kombination ist, um die Streuintensität bei 200 eV zu rechnen.

2. Vergleich mit experimentellen Werten

Um das Resultat der Rechnung mit dem experimentellen von Hilgner und Keßler [1] zu vergleichen, wurden die theoretischen Kurven bei einer der Maximumstellen des experimentellen Resultates angepaßt, weil die Messungen von Hilgner und Keßler nur die relativen Werte der Streuintensität angeben. Diese Stellen sind etwa bei 128° und 80°. Wo sollen die Kurven am besten angepaßt werden? Ein Vergleich der Kurven im Bild 9b (Kombinationen $\ell_{max1} = 6$ mit $\ell_{max2} = 9$, 10 bzw. 11) mit den experimentellen Resultaten wird im Bild 10a und 10 b gezeigt, wobei die Resultate dieser Kombinationen einmal bei 80° und dann bei 128° angepaßt sind. Man sieht die allgemeine Übereinstimmung der theoretischen mit der experimentellen Kurve, abgesehen von der Diskrepanz bei den Maxima und Minima. Man sieht, daß es nichts ausmacht, welches Maximum man als Anpassungsstelle wählt.
Im Bild 11 wird der Vergleich des experimentellen Resultats von Hilgner und Keßler mit den hier berechneten Resultaten, mit und ohne Berücksichtigung der Mehrfachstreuung (MST bzw. PKT), angepaßt bei 125°, gezeigt. Es ergibt sich, abgesehen von der Höhe des Minimums bei 105°, ein recht befriedigendes Resultat. Der Unterschied zwischen den Resultaten ohne und mit Mehrfachstreuung ist sehr klein. Das heißt jedoch nicht, daß eine Mehrfachstreuung bei 200 eV kaum stattfindet. Der

Effekt ist eigentlich vorhanden, aber durch die Mittelung über die räumliche Orientierung des Moleküls fast völlig eliminiert. Im Bild 12 kann man den MSE bei verschiedenen Einfallswinkeln θ_{k_0} (Winkel zwischen der Verbindungslinie der Atome und der Richtung des Primärstrahls) sehen, wobei nur die Mittelung über die Azimuthwinkel durchgeführt wurde. Man sieht, daß nur bei $\theta_{k_0} = 0^{\circ}$ bis 25° der MSE merklich ist, weil in diesem Bereich eine Mittelung über einen kleineren Raumwinkelbereich stattfindet.

3. Effekt des Austauschpotentials

Die Berücksichtigung des AP ist wesentlich. Bild 13 zeigt die Resultate bei 200 eV (angepaßt bei 125°) mit verschiedenem AP und ohne AP, verglichen mit dem experimentellen Resultat. Bild 14 zeigt die gleichen Resultate ohne Anpassung. An dem Bild 13 und 14 sieht man, daß das Sl.-W.-W.-AP eindeutig besser ist als das von Slater und Gaspar. Offenbar ist das AP von Slater und Gaspar zu groß im Außenbereich des Atoms (s. Bild 2a und 2b).

4. Bereich kleiner Energie

Die Rechnung wurde in den Bereich kleinerer Energien bis 5 eV ausgedehnt, und zwar auch mit der Konvergenzuntersuchung und Überlegung der geeigneten Kombination der l_{max1}- und l_{max2}-Werte wie bei 200 eV. Die Resultate werden im Bild 15 gezeigt (von 100, 75, 50, 45, ...bis 5eV). man sieht,daß der Effekt der Mehrfachstreuung erst unter 40 eV wesentlich wird. Bild 16 zeigt,wie Bild 12,wie die Intensitätsverteilung bei 30 eV bei verschiedenen Einfallswinkeln θ_{k_0} und auch nach der Mittelung über diesen Winkel aussieht. Hier ist, im Gegensatz zum Bild 12, der MSE groß, bei allen θ_{k_0} und auch nach der Mittelung Über die räumlichen Orientierungen des Moleküls. Die Verstärkung der Mehrfachstreuung ist vermutlich durch die Resonanz der Partialwelle l = 3 entstanden.Es wurde úntersucht, ob diese Vermutung berechtigt ist.

Im Bild 3d wurde gezeigt, daß bei der Rechnung ohne Austausch die η_3 -Kurve eine Resonanzstelle bei etwa 55 eV hat. Es ist zu erwarten, daß hier der MSE etwa bei 55 eV bedeutend wird. Bild 17 zeigt die Resultate der Intensitätsrechnung ohne Austausch von 25 eV bis 75 eV. Offensichtlich wird der MSE bei 50 eV und 55 eV etwas größer. Bei 40 eV wird er wieder kleiner, und bei 25 eV, im Gegensatz zum Bild 15 (Rechnung mit Sl.-W.-W.-AP), ist er nicht mehr zu sehen. Man sieht, wie wichtig der Austauschanteil bei kleiner Energie ist.

5. Andere zweiatomige Moleküle

Schließlich wurde auch untersucht, welche Rolle die Mehrfachstreuung spielt, wenn das Molekül nicht aus zwei gleichen Atomen besteht, besonders wenn ein Atom viel schwerer ist als das andere. Bild 18 zeigt den Vergleich der Resultate bei 50 eV von J_2, AgJ und TlJ. Die Phasenverschiebungen von Ag (Z = 41) sind von Forstmann (Bild 19) übernommen, und die von Tl von Hg (erwähnt in III.1). Man sieht, daß der MSE für diese drei Moleküle nicht sehr verschieden ist.

C. Diskussion

1. Die Berücksichtigung des richtigen Austausch-Anteils ergibt schon bei pseudokinematischen Rechnungen eine wesentliche Verbesserung des Resultates für Jod, 200 eV. Durch Berücksichtigung der Mehrfachstreuung erhält man ein noch besseres Resultat. Die Übereinstimmung mit experimentellen Resultaten zeigt, daß der Effekt der Bindungselektronen bei 200 eV offensichtlich vernachlässigbar ist.

2. Die allgemeine Behauptung, daß bei kleiner Energie die Berücksichtigung des Austausch-Anteils wichtig ist, wird in dieser Arbeit bestätigt:
erstens durch die Übereinstimmung bei 200 eV,
zweitens durch den Unterschied in den berechneten Werten unter 40 eV zwischen denen mit und ohne Austausch-Potential.

3. Die Slater-Wilson-Wood-Näherung ist die beste und ausreichende Näherung für den Hartree-Fock-Austausch-Anteil.

4. Unter 40 eV wird die Mehrfachstreuung wesentlich, und zwar bei richtiger Berücksichtigung des Austausch-Potentials.

5. Offenbar wird bei Resonanzenergien der Partialwellen (z.B. $l = 3$ bei Jod) die Mehrfachstreuung bedeutender.
Besonders bei solchen Energien ist die genaue Wahl des Potentials wesentlich.
Der Effekt der Bindungselektronen könnte hier zu berücksichtigen sein.

6. Es wäre wünschenswert, Messungen der Intensitäten bei kleineren Energien (unter 40 eV) durchzuführen, um sie mit den hier berechneten Resultaten zu vergleichen.

7. Bei allen untersuchten zweiatomigen Molekülen erhält man etwa den gleichen Effekt der Mehrfachstreuung, auch wenn ein Atom viel schwerer ist als das andere.

Anhang 1

Anhang zu I.B

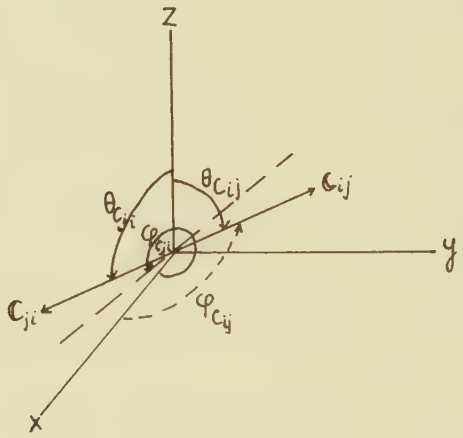
Die Vertauschung des Atoms i und j

Wenn man in dem Ausdruck in der eckigen Klammer der Gl. (38) die Indizes i und j vertauscht, bekommt man:

$$\left[\sum_L i^{-L} C_{L,m-m';\ell m;\ell' m'} h_L^{(1)}(\pi c_{ij}) Y^*_{L,m-m'}(\theta_{c_{ij}}, \varphi_{c_{ij}})\right]$$

Da ist: $\mathbf{c}_{ij} = -\mathbf{c}_{ji}$

$$C_{ij} = C_{ji}$$
$$\theta_{C_{ij}} = \pi - \theta_{C_{ji}}$$
$$\varphi_{C_{ij}} = \varphi_{C_{ji}} + \pi$$



Es ist also

$$Y_{LM}(\theta_{C_{ij}}, \varphi_{C_{ij}}) = N_{LM} P_L^{|M|}(\cos\theta_{C_{ij}}) \exp(iM\varphi_{C_{ij}})$$

$$= N_{LM}(-1)^{L-|M|} P_L^{|M|}(\theta_{C_{ji}})(-1)^M \exp(iM\varphi_{C_{ji}})$$

$$= (-1)^L Y_{L,M}(\theta_{C_{ji}}, \varphi_{C_{ji}})$$

L ist immer gerade (ungerade), wenn $\ell + \ell'$ gerade (ungerade) ist. Deswegen bekommt man nach der Vertauschung von i und j:

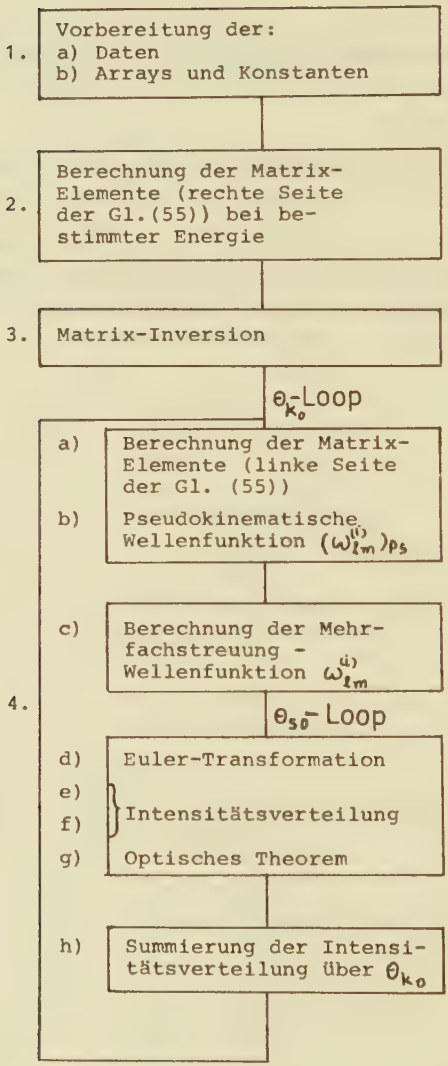
$$\sum_L i^{-L} C_{L,m-m';\ell m;\ell' m'} h_L^{(1)}(\kappa c_{ij}) Y_{L,m-m'}(\vartheta_{c_{ij}}, \varphi_{c_{ij}})$$

$$= (-1)^{\ell+\ell'} \sum_L i^{-L} C_{L,m-m';\ell m;\ell' m'} h_L^{(1)}(\kappa c_{ji}) Y_{L,m-m'}(\vartheta_{c_{ji}}, \varphi_{c_{ji}})$$

Das bedeutet, daß sich der Ausdruck in der eckigen Klammer in der Gl. (38) nach der Vertauschung von i und j nicht ändert, wenn $\ell + \ell'$ gerade ist und sich nur das Vorzeichen ändert, wenn $\ell + \ell'$ ungerade ist.

Anhang 2

Flußdiagramm des Programms für die Berechnung der Streuintensität



Anhang 3

1. Beschreibung des Rechenprogramms

a) Vorbereitung der Daten

Die Zahl der Atome i

Die maximalen l-Werte: l_{max1}, l_{max2}

Die Atomkoordinaten: C_{1x}, C_{1y}, C_{1z}

C_{2x}, C_{2y}, C_{2z}

Die Phasenverschiebungen $\eta_o, \eta_1, \ldots\ldots, \eta_{l max}$

Der Bereich des Primärstrahlwinkels $\theta_{k_o}, \varphi_{k_o}$

und des Streuwinkels $\theta_{so}, \varphi_{so}$

Die Energie des gestreuten Elektrons: E

b) Vorbereitung des Arrays und der Konstanten

Die T-Matrix $T_l^{(i)}$ ist in einem zweidimensionalen Array, die l- und m-Werte sind in einem eindimensionalen Array vorbereitet.

Die Vorbereitung der benutzten Konstanten:

$$\varkappa = \frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE} = \frac{2\pi}{\sqrt{150.4}}\sqrt{E}$$

u.a.

2. Berechnung der Matrix-Elemente der rechten Seite der Gl. (55)

$$\left\{\delta_{ij}\delta_{ll'} - 2\pi\sum_{j\neq i}\sum_{l'}\left[\sum_{L} i^{-L} C_{L0,lm,l'm} h_L^{(1)}(\varkappa c_{ji}) Y_{L0}(\theta_{c_{ji}}, \varphi_{c_{ji}})\right] T_{l'}^{(j)}\right\}_{lm}^{(i)}$$

Diese Matrix-Elemente sind in eindimensionalem Array vorbereitet:

a) die Diagonal-Elemente: 1

b) die Nicht-Diagonal-Elemente

Der Gaunt-Koeffizient $C_{LO,\ lm,\ l'm'}$ wurde mit Funktionen COEFG und GAUNT berechnet:

$$C_{LO,lm,l'm'} = \int Y_{LO}(\theta,\varphi)\, Y^{*}_{lm}(\theta,\varphi)\, Y_{l'm'}(\theta,\varphi)\, d\Omega$$

Diese Tripel-Integration wurde nach der Gaunt-Formel ausgeführt [34].
Die Kugelfunktion $Y_{l0}(\theta,\varphi)$ aus Gl. (55) wurde mit der Subroutine SPHERECURS berechnet, deren Methode die Rekursions-Formel ist [35].
Die Kugelfunktionen $Y_{lm}(\theta,\varphi)$ wurden mit der Subroutine SPHEN berechnet, deren Methode auch die Rekursions-Formel ist, die mit abnehmenden m-Werten läuft.

3. Die Matrix-Inversion wurde mit Subroutine INVCOMP2 nach dem Gausschen Algorithmus ausgeführt [36].

4. <u>Berechnung der Intensitätsverteilung</u>

   a) Die Berechnung der Matrix-Elemente der linken Seite der Gl. (55)

   $$\sqrt{4\pi}\, Y_{lm}(\theta_{k_o}, 0)\, \exp(i\mathbb{k}_o \cdot \mathbb{c}_i)$$

   b) Berechnung der Pseudokinematischen Partialwelle $(\omega^{(i)}_{lm})_{ps}$ Gl. (40)

   c) Berechnung der Mehrfachstreuungs-Partialwelle $\omega^{(i)}_{lm}$ aus Gl. (55)

   d) Die Transformation aus dem $\mathbb{k}_o$-Koordinatensystem für $\mathbb{k}_s$ in das Molekül-Koordinatensystem zur Berechnung der Streuintensität aus den Gleichungen (59), (55) und (40).

   e) Berechnung der Streuintensität bei bestimmtem Streuwinkel θ_{so} mit verschiedenen φ_{so} aus den Gleichungen (51a), (51b).

f) Berechnung der Streuintensität bei einem bestimmten Einfallswinkel θ_{k_0} und einem bestimmten Streuwinkel θ_{s_0}, gemittelt über alle φ_{s_0}, aus Gl. (53).

g) Das Integral wird nach der Simpson'schen Formel ausgewertet. Die Richtigkeit der Intensitätsrechnung wird durch Vergleich mit dem optischen Theorem für bestimmte Werte von θ_{k_0} und φ_{k_0} durch Integration über alle θ_{s_0} (0° - 180°), φ_{s_0} (0° - 360°) aus Gl. (52) geprüft.

h) Berechnung der Streuintensität bei bestimmtem θ_{s_0} summiert über alle θ_{k_0} (die Mittelung über die räumliche Orientierung des Moleküls) aus Gl. (54).

Literatur

1. Hilgner, W. und Kessler, J., Z.Phys. 221, 305 (1969)
2. Bonham, R.A., J.Chem.Phys. 43, 1103 (1965)
3. Lax, M., Rev.Mod.Phys. 23, 287 (1951)
4. McRae, E.G., J.Chem.Phys. 45, 3258 (1966)
5. Kambe, K., Z.Naturforsch. 23a, 1280 (1968)
6. Hoerni, J.A., Phys.Rev. 102, 1530, 1534 (1956)
7. Ewald, P.P., Rev.Mod.Phys. 37, 46 (1965)
8. Morse, P.M. and Feshbach, H., Methods of Theoretical Physics (McGraw-Hill, New York, 1953), S. 803
9. Kambe, K., Z.Naturforsch. 22a, 322 (1967)
10. Kohn, W. and Rostoker, N., Phys.Rev. 94, 1111 (1954)
11. Ref. 8, Seite 1466
12. Segal, B., Phys.Rev. 105, 108 (1957)
13. Ref. 8, Seite 1069
14. Fock, V., Z.Phys. 61, 126 (1930)
15. Hartree, D.R., Proc.Camb.Phil.Soc. 24, 89 (1928)
    24, 111 (1928)
16. Swirles, B., Proc.Roy.Soc. A 152, 625 (1935)
17. Grant, J.P., Proc.Roy.Soc. A 262, 555 (1961(
18. Coulthard, M.A., Proc.Roy.Soc. 91, 44 (1967)
19. Privatmitteilung von Coulthard
20. Walker, D.W., J.Phys.B 2, 356 (1969)
21. Slater, J.C., Phys.Rev. 81, 385 (1951)
22. Slater, J.C., Wilson, T.M., Wood, J.H., Phys.Rev. 179, 28 (1969)
23. Hartree, D.R., Phys.Rev. 109, 840 (1958)
24. Gaspar, R., Acta Phys.Acad.Sci.Hung. 3, 263 (1959)
25. Kohn, W. and Sham, L.J., Phys.Rev. 140, A 1133 (1965)
26. Cowan, R.D. et al., Phys.Rev. 144, 5 (1966)
27. Liberman, D.A., Phys.Rev. 171, 1 (1968)
28. Sham, L.J. and Kohn, W., Phys.Rev. 145, 561 (1966)
29. Yonei, K., Phys.Soc.Japan 22, 1127 (1967)
30. Hartree, D.R. and Hartree, W., Proc.Roy.Soc.(London) A 157, 490 (1936)

31. Bunyan, P.J. and Schonfelder, J.L., Proc.Phys.Soc. 85, 455 (1965)

32. Merzbacher, E., Quantum Mechanics, 2.Aufl., New York 1970, S. 240

33. Hasegawa, M., Kumura, M., Morino, Y., J.Chem.Soc.Japan 67, 115 (1946)

34. Gaunt, J.A., Phil.Trans.Roy.Soc. London A 228, 151 (1929)

35. Ref. 8, S. 1325

36. Zurmühl, R., Matrizen, 4.Aufl., Berlin/Göttingen/Heidelberg 1964, S. 75

Tabelle 1

Energie	l	Spin up		Spin down	
		H.-F.mit H.-F.-Austausch	H.-F.mit S.-W.-W.-Austausch	H.-F.mit H.-F.-Austausch	H.-F.mit S.-W.-W.-Austausch
45	0	-1.01	-1.00		
	1	-0.48	-0.48	-0.20	-0.18
	2	-0.51	-0.53	-0.44	-0.45
	3	1.07	0.94	1.07	0.95
	4	0.26	0.26	0.26	0.26
	5	0.09	0.09	0.09	0.09
300	0	-0.26	-0.26		
	1	0.58	0.59	0.88	0.89
	2	1.23	1.25	1.30	1.33
	3	1.49	1.54	1.51	1.56
	4	-1.36	-1.34	-1.35	-1.33
	5	0.84	0.85	0.83	0.85
	6	0.48	0.48	0.47	0.48
	7	0.30	0.30	0.29	0.30
	8	0.19	0.20	0.19	0.20
	9	0.12	0.13	0.12	0.13

H.-F. mit H.-F.-Austausch: Das Resultat der Walker-Rechnung [20]

H.-F. mit S.-W.-W.-Austausch: Das Resultat der Rechnung in dieser Arbeit.

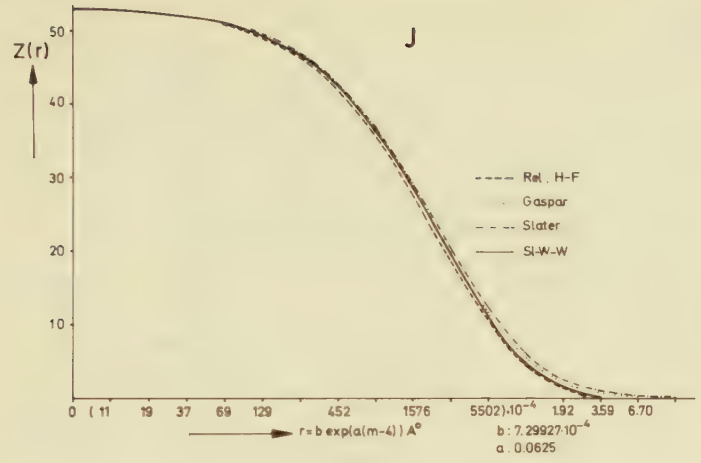


Abb. 2a Die effektive Kernladung Z(r) von Jod, berechnet mit rel.H.-F.-Potential, ohne und mit verschiedenen Näherungen des Austauschanteils.

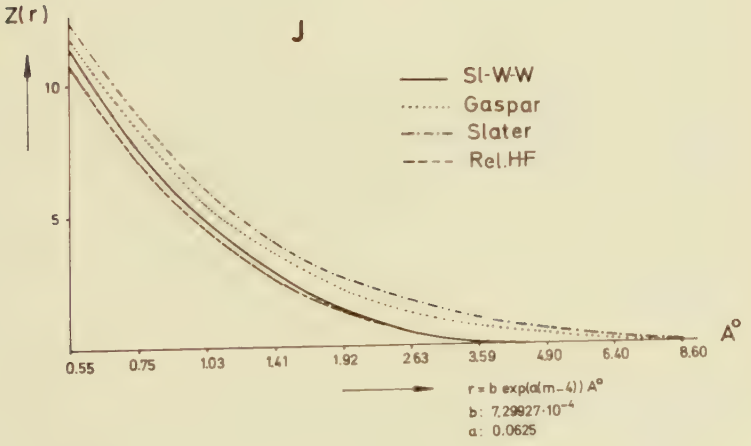


Abb. 2b Die effektive Kernladung Z(r) wie 2a im Bereich $r \geq .55$ Å

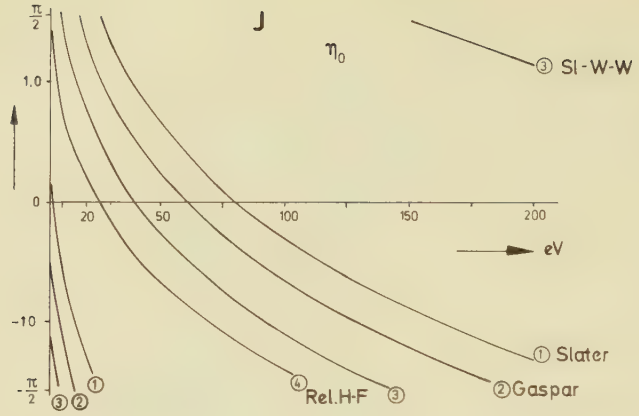


Abb. 3a Phasenverschiebung von Jod für l = 0 mit rel.H.-F.-Potential, ohne und mit verschiedenen Austauschanteilen.

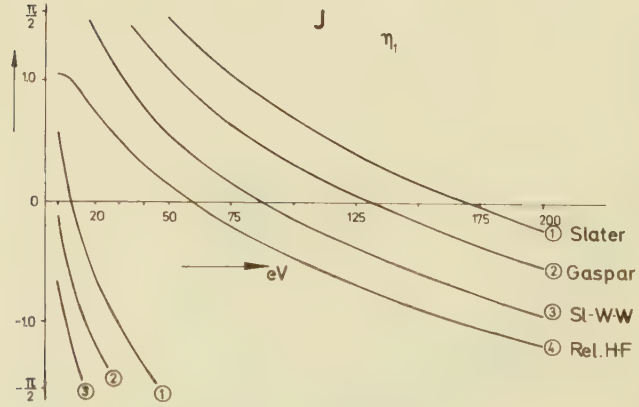


Abb. 3b Wie 3a für l = 1

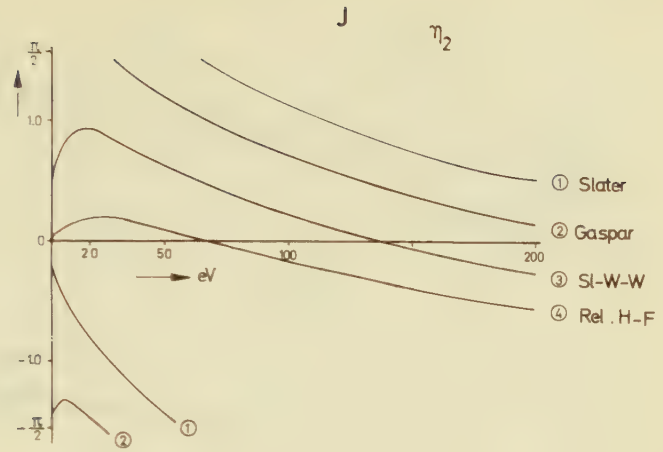


Abb. 3c Wie 3a für l = 2

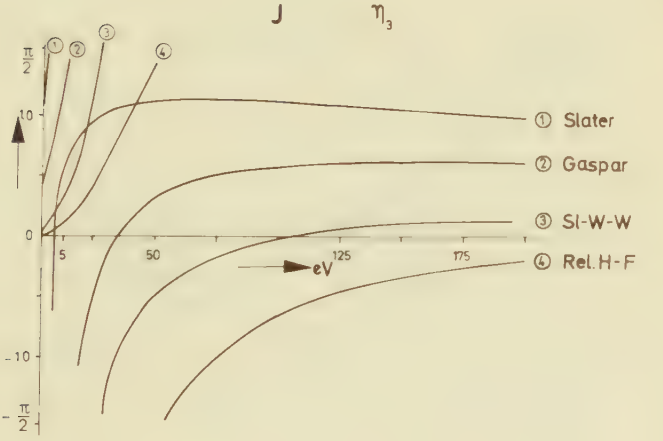


Abb. 3d Wie 3a für l = 3

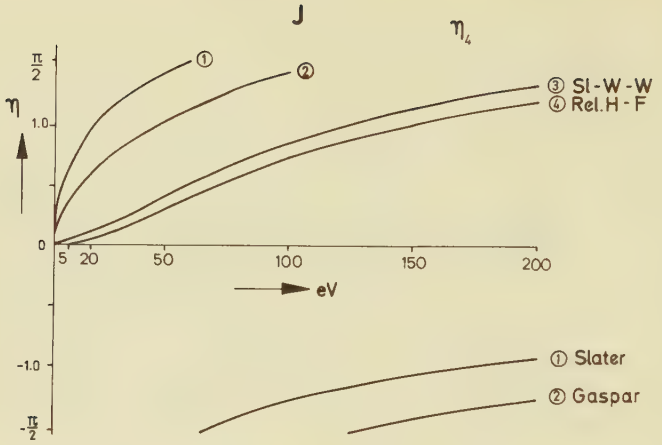


Abb. 3e Wie 3a für l = 4

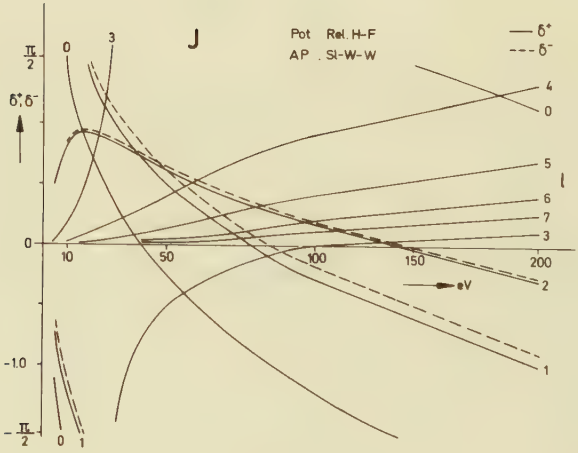


Abb. 4 Relativistische Phasenverschiebungen δ^+ und δ^- von Jod für l=0 bis l=7 berechnet mit dem rel.H.-F.-Potential und Sl.-W.-W.-AP.

Abb. 5 Relativistische Phasenverschiebungen δ^+ und δ^- von Antimon für l=0 bis l=8 im Energiebereich von 5 bis 50 eV, mit rel.H.-F.-Potential und Sl.-W.-W.-AP.

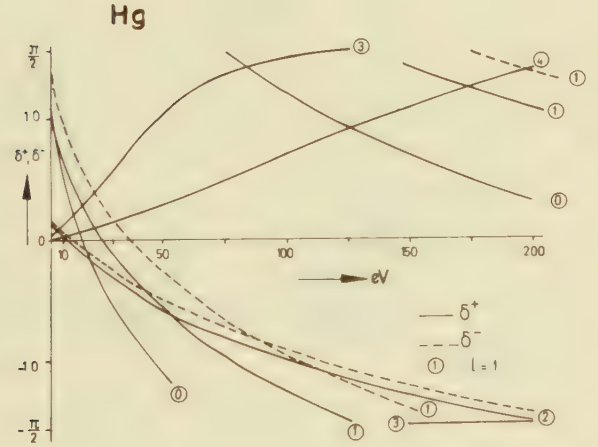


Abb. 6 Relativistische Phasenverschiebungen δ^+ und δ^- von Quicksilber für l=0 bis l=4 mit rel.H.-F.-Potential und Sl.-W.-W.-AP.

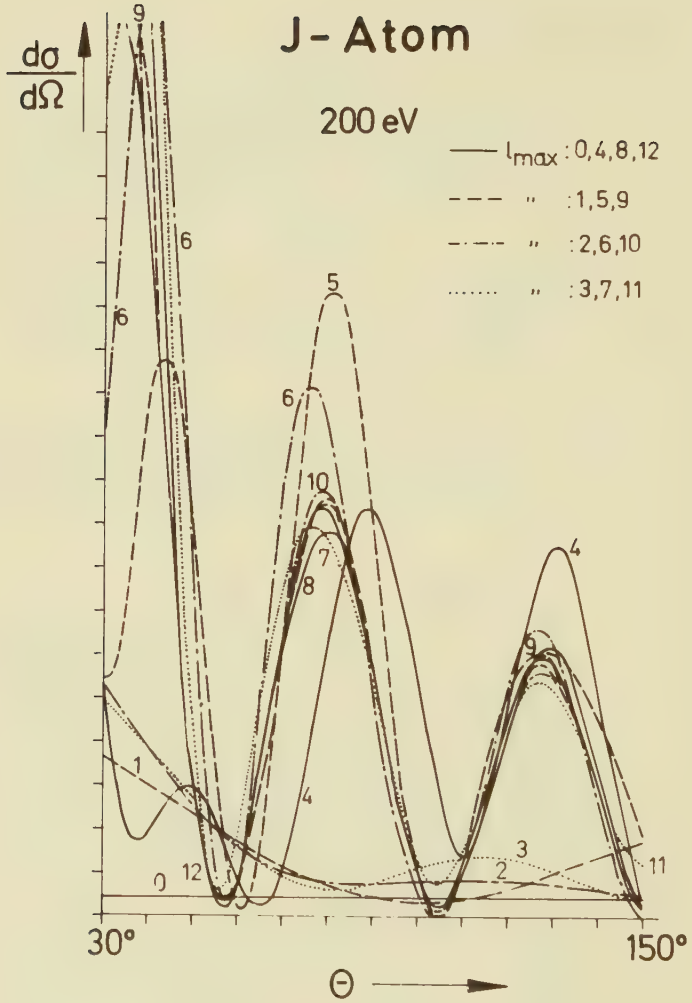


Abb. 7a Die Streuintensität des Jod-Atoms bei 200 eV mit l_{max}= 0 bis l_{max}= 12.

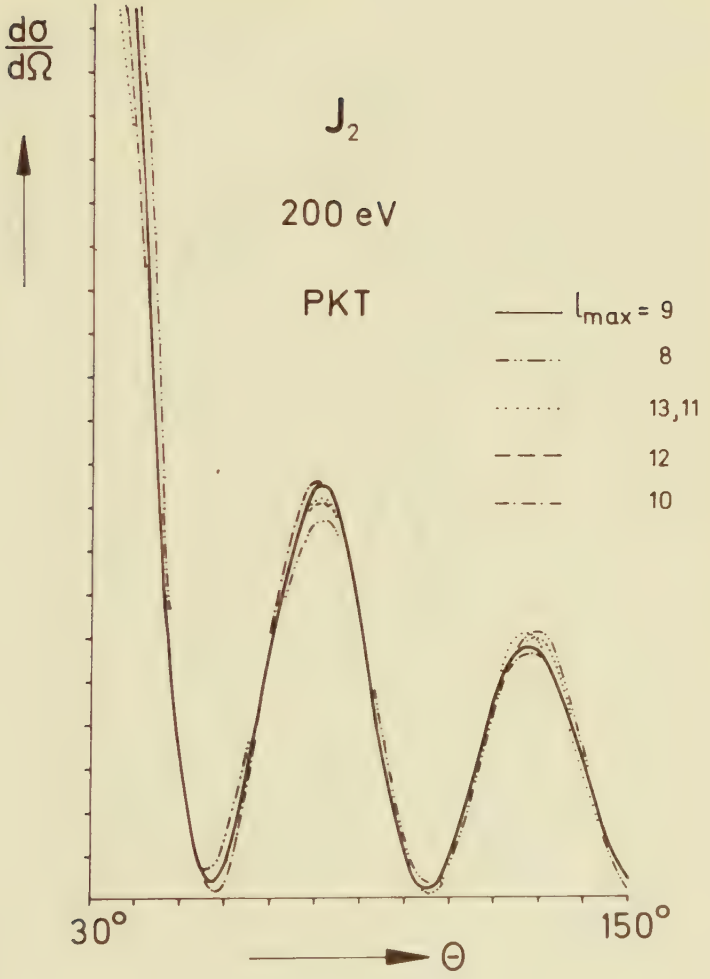


Abb. 7b Pseudokinematische Streuintensität des Jod-Moleküls bei 200 eV mit l_{max}=8 bis l_{max}= 13.

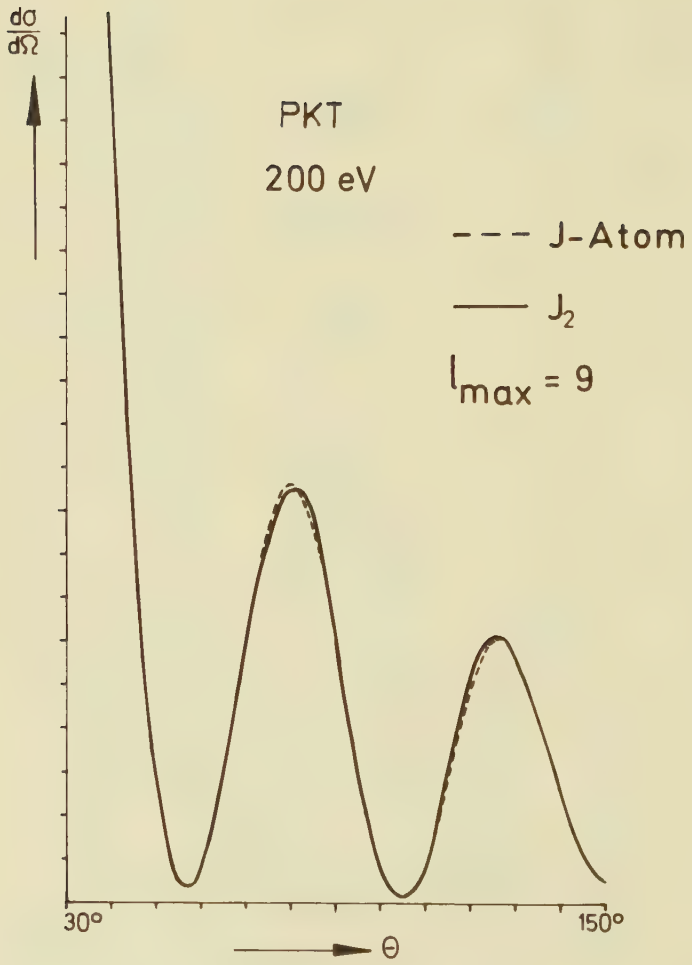


Abb. 8 Streuintensität von Jod-Atoms bei 200 eV im Vergleich mit der pseudokinematischen Streuintensität des Jod-Moleküls mit $l_{max} = 9$.

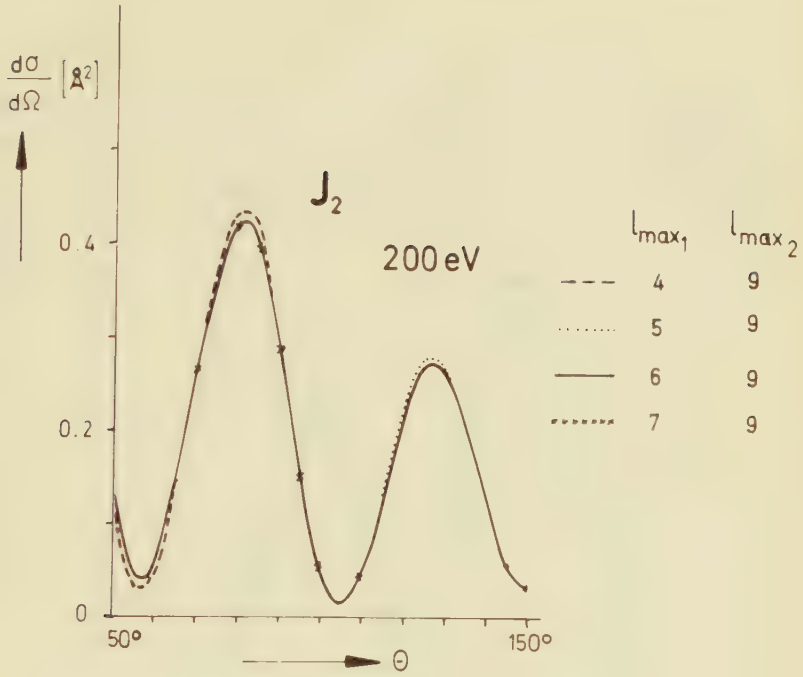


Abb. 9a Die MST-Streuintensität des Jod-Molekül bei 200 eV mit l_{max2}= 9 und verschiedenen l_{max1}- Werten.

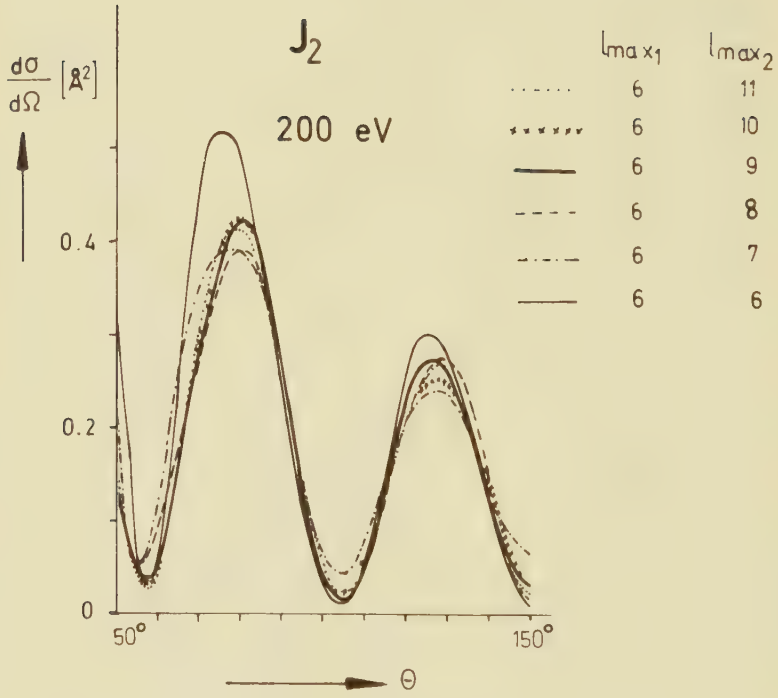


Abb. 9b Die MST-Streuintensität des Jod-Moleküls bei 200 eV mit l_{max1}= 6 und verschiedenen l_{max2}-Werten.

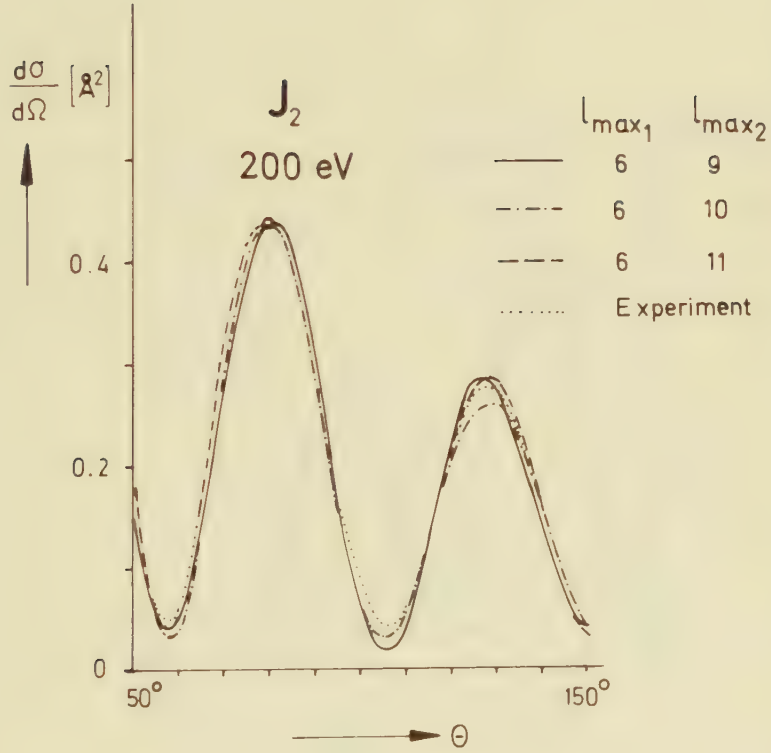


Abb. 10a Ein Vergleich des experimentellen Resultates von Hilgner und Kessler [1] mit dem MST-Resultat mit verschiedenen Kombinationen von l_{max1} mit l_{max2}. Die Kurven sind bei 80° angepaßt.

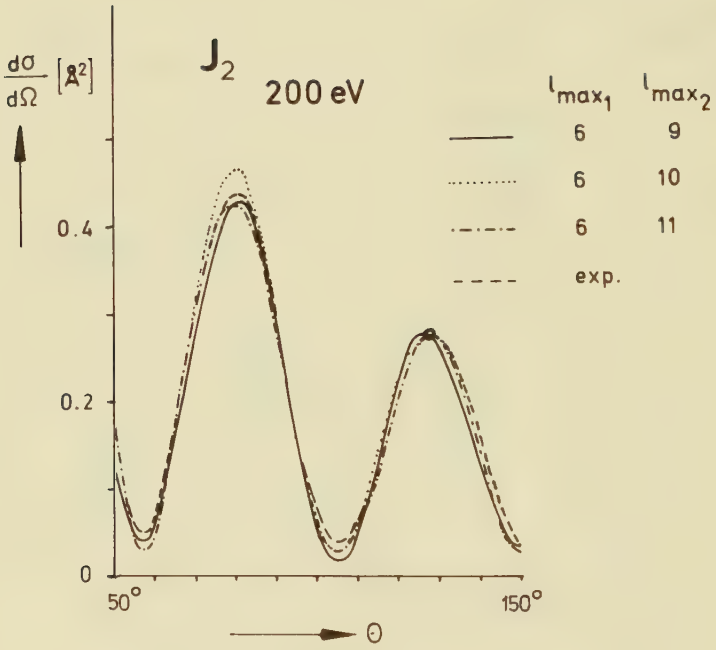


Abb. 10b Derselbe Vergleich wie in 10a, aber bei 128° angepaßt.

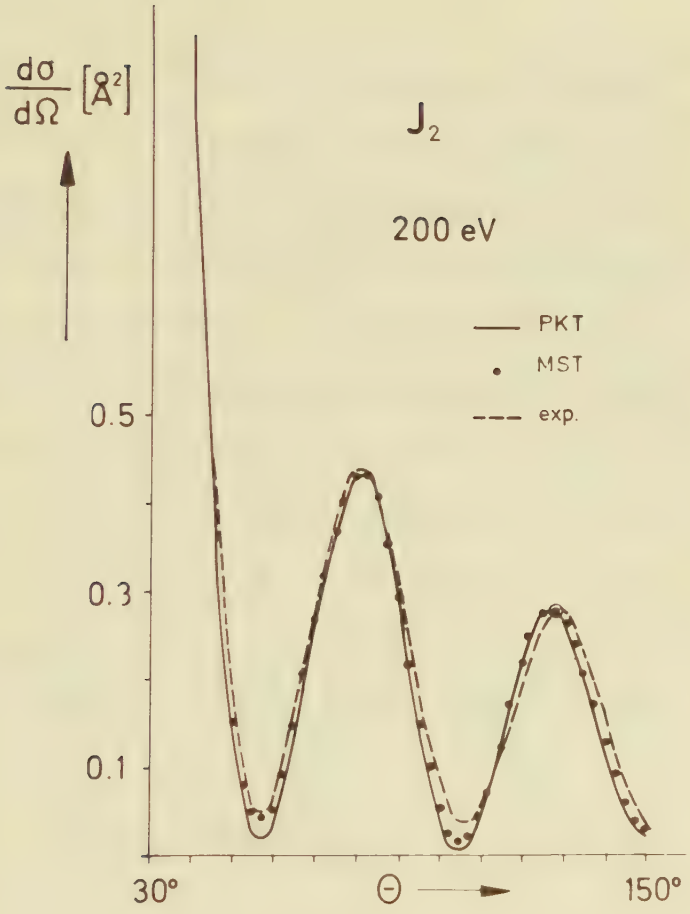


Abb. 11 Vergleich zwischen PKT-, MST- und experimentellem Resultat von Jod-Molekül bei 200 eV.

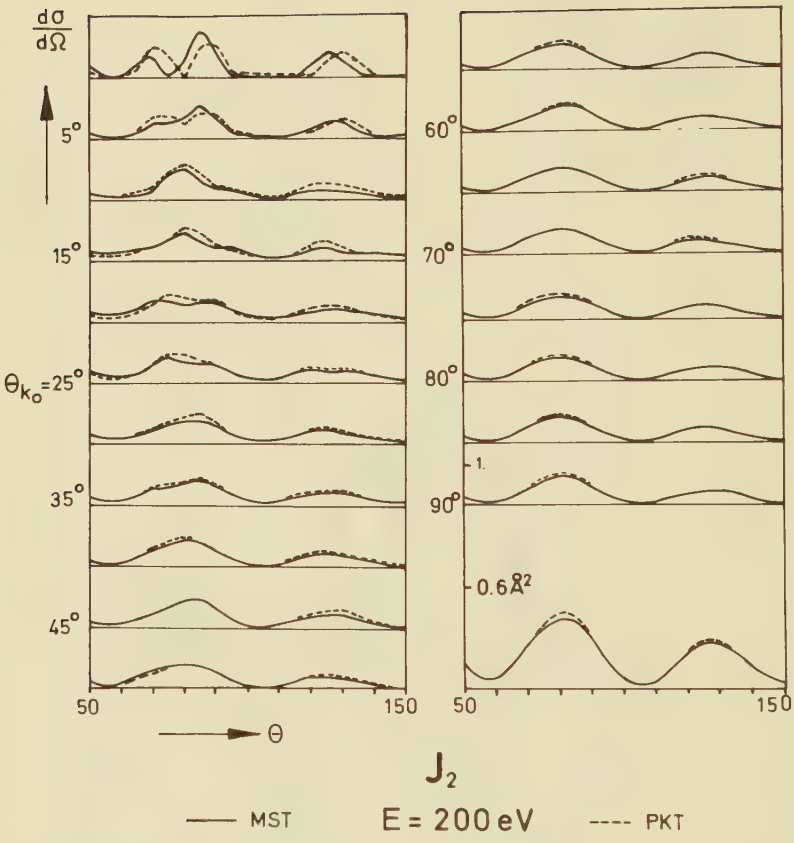


Abb. 12 Ein Vergleich zwischen PKT- und MST-Streuintensität des Jod-Moleküls bei 200 eV, bei verschiedenen Einfallswinkeln im Bereich von $\theta_{k_0} = 0^\circ$ bis $\theta_{k_0} = 90^\circ$ und (rechts unten) nach der Mittelung über alle Molekülorientierungen.

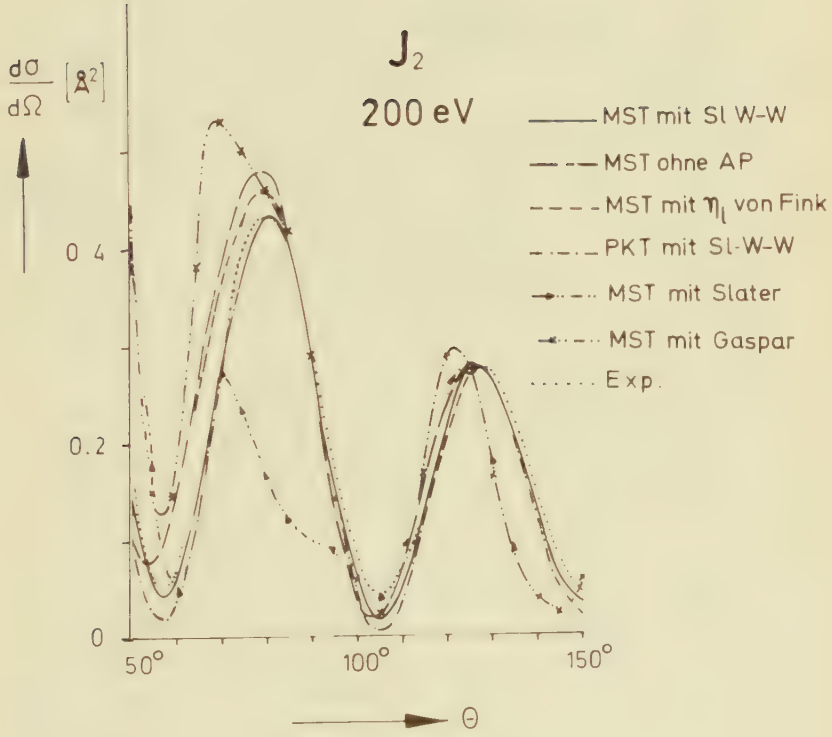


Abb. 13 Ein Vergleich zwischen experimentellen-,PKT- und MST-Streuintensität (ohne AP und mit verschiedenen Näherungen des Austauschanteils) für das Jod-Molekül bei 200 eV, angepaßt bei 125°.

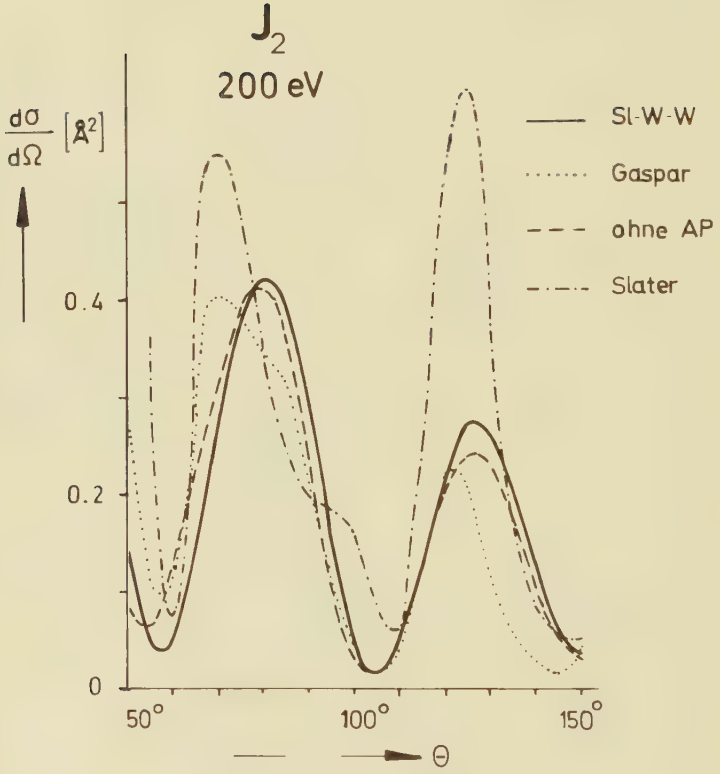


Abb. 14 Ein Vergleich der MST-Resultate für das Jod-Molekül bei 200 eV, ohne AP und mit verschiedenen Näherungen des Austauschanteils (ohne Anpassung).

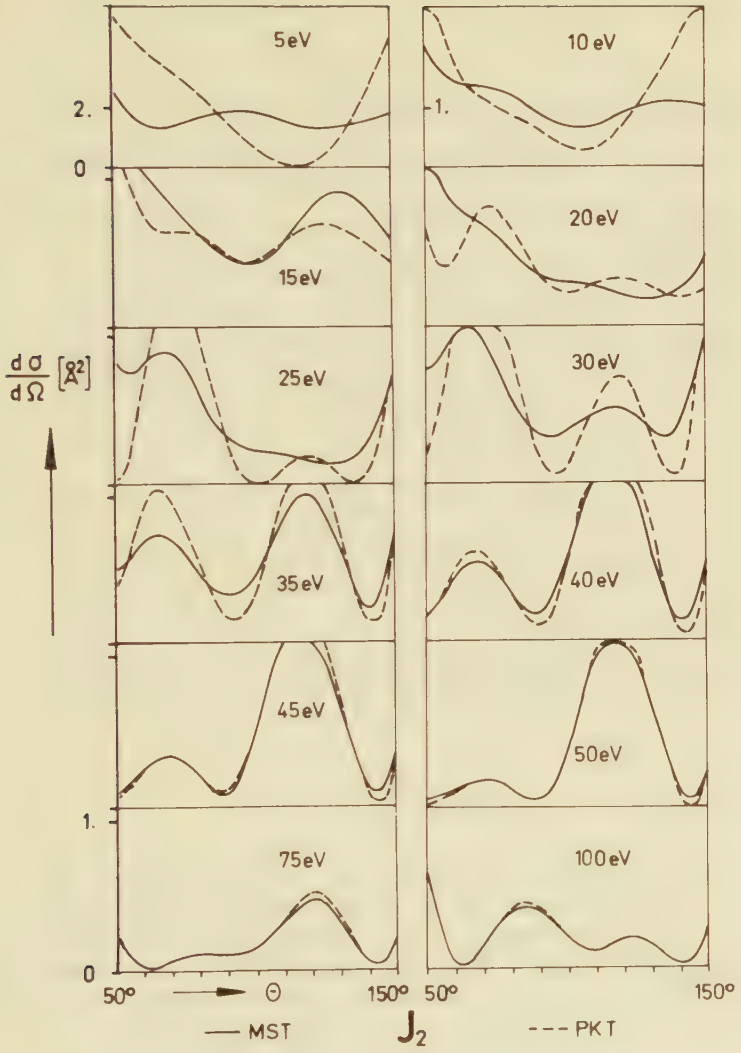


Abb. 15 Ein Vergleich zwischen der PKT- und MST- Streuintensität für das Jod-Molekül im Energiebereich von 5eV bis 100 eV.

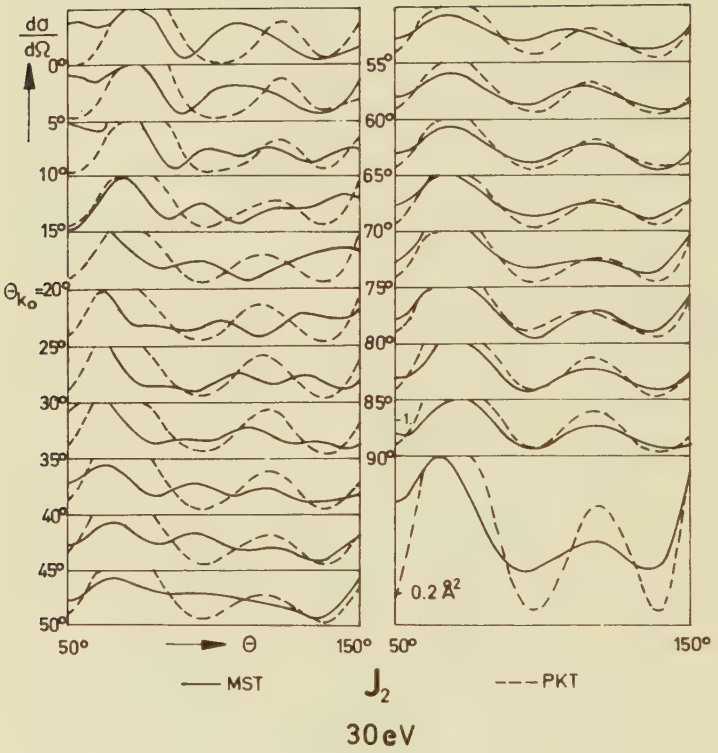


Abb. 16 Ein Vergleich der PKT- und MST- Streuintensitäten für das Jod-Molekül bei 30 eV, bei verschiedenen Einfallswinkeln im Bereich von $\theta_{k_0} = 0^\circ$ bis $\theta_{k_0} = 90^\circ$ und (rechts unten) nach der Mittelung über alle Molekülorientierungen.

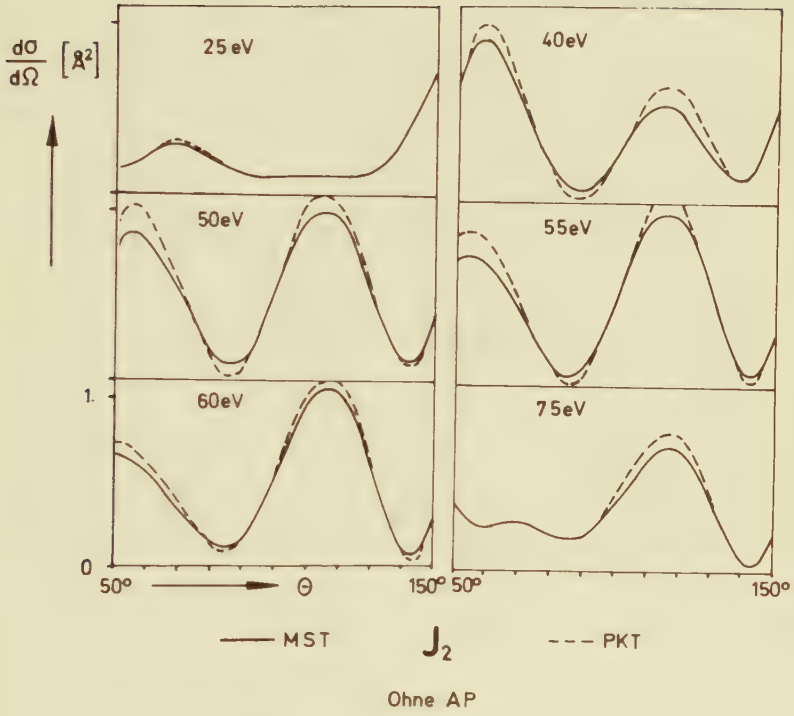


Abb. 17 Ein Vergleich der MST- und PKT- Streuintensitäten ohne Berücksichtigung des Austauschanteils für das Jod-Molekül im Energiebereich von 25 eV bis 75 ev.

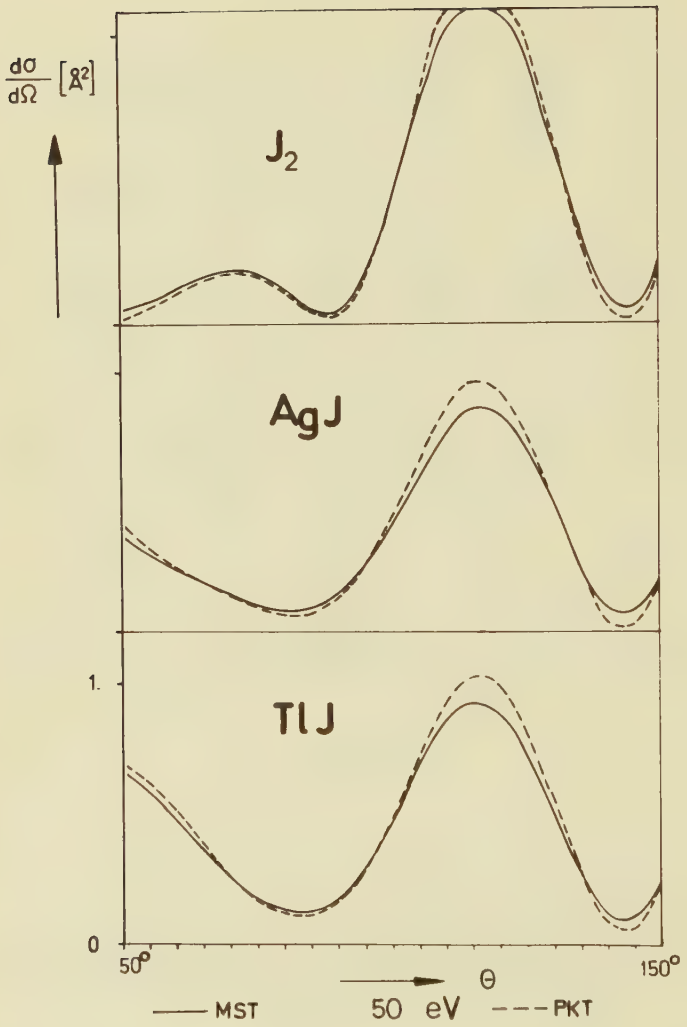


Abb. 18 Ein Vergleich der PKT- und MST- Streuintensitäten von Jod-, Silberjodid- und Thaliumjodid-Molekül bei 50 eV.

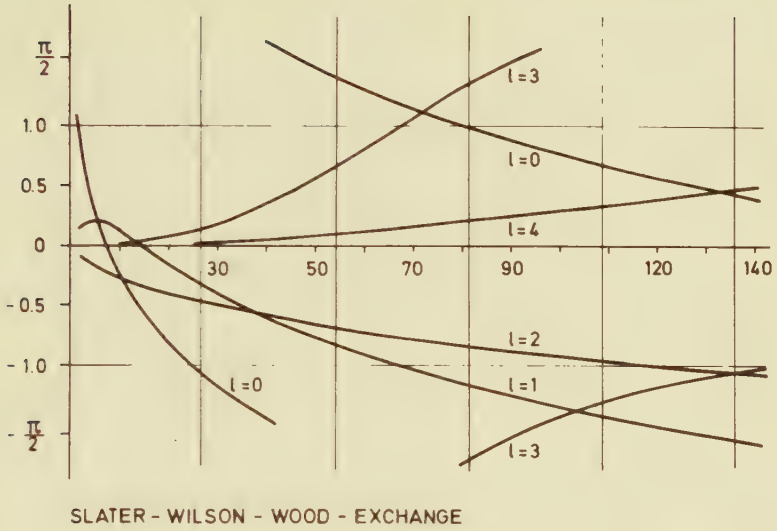


Abb. 19 Phasenverschiebungen für Silber von Forstman. Nichtrelativistische Rechnung mit Sl.-W.-W.-Austauschanteil.

Die vorliegende Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft ausgeführt.

Herrn Prof.Dr.K.Molière, der mir die Durchführung dieser Arbeit in seiner Abteilung ermöglicht hat, bin ich für seine stete Förderung sehr dankbar verpflichtet.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr.K.Kambe für seine unschätzbare Hilfe und seine unermüdliche Diskussionsbereitschaft. Seinen wertvollen Hinweisen und seiner konstruktiven Kritik verdanke ich sehr viele Anregungen.

Herrn Prof.Dr.J.Eichler gilt mein Dank für die Übernahme des Korreferates.

Ich möchte ferner meinen Dank an Frl.L.Schulz abstatten, die mir während der Durchführung der Doktorarbeit in jeder Hinsicht mit Rat und Tat zur Seite gestanden hat.

Meine Arbeit ist mir durch die Gewährung verschiedener Stipendien ermöglicht worden: ich danke der Max-Planck-Gesellschaft und der Zentralen Kommission für Graduiertenförderung der Freien Universität Berlin für die Bewilligung von Doktoranden-Stipendien.

Lebenslauf

Als Tochter des Lehrers Samuri Sastroamidjojo und seiner Ehefrau Soetinah Mangunkusumo, die Kunstmalerin war, bin ich in Tulungagung in Indonesien geboren.
In Surabaya besuchte ich die Volkschule, die Mittelschule, die Oberschule und dort machte ich das Abitur. Danach studierte ich am Institut Technologie Bandung Mathematik,Physik und Astronomie.
Ab 1961 setzte ich mein Studium in Deutschland fort. Zunächst studierte ich an der Giorg August Universität Göttingen Physik, Mathematik und Chemie. Ab Winter-Semester 1963/64 studierte ich an der Freien Universität Berlin, wo ich die Diplom-Prüfung in Juni 1968 ablegte.
Ab Juni 1969 arbeite ich an meiner Dissertation im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und möchte die Promotion im Winter-Semester 1974/75 abschließen.